This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

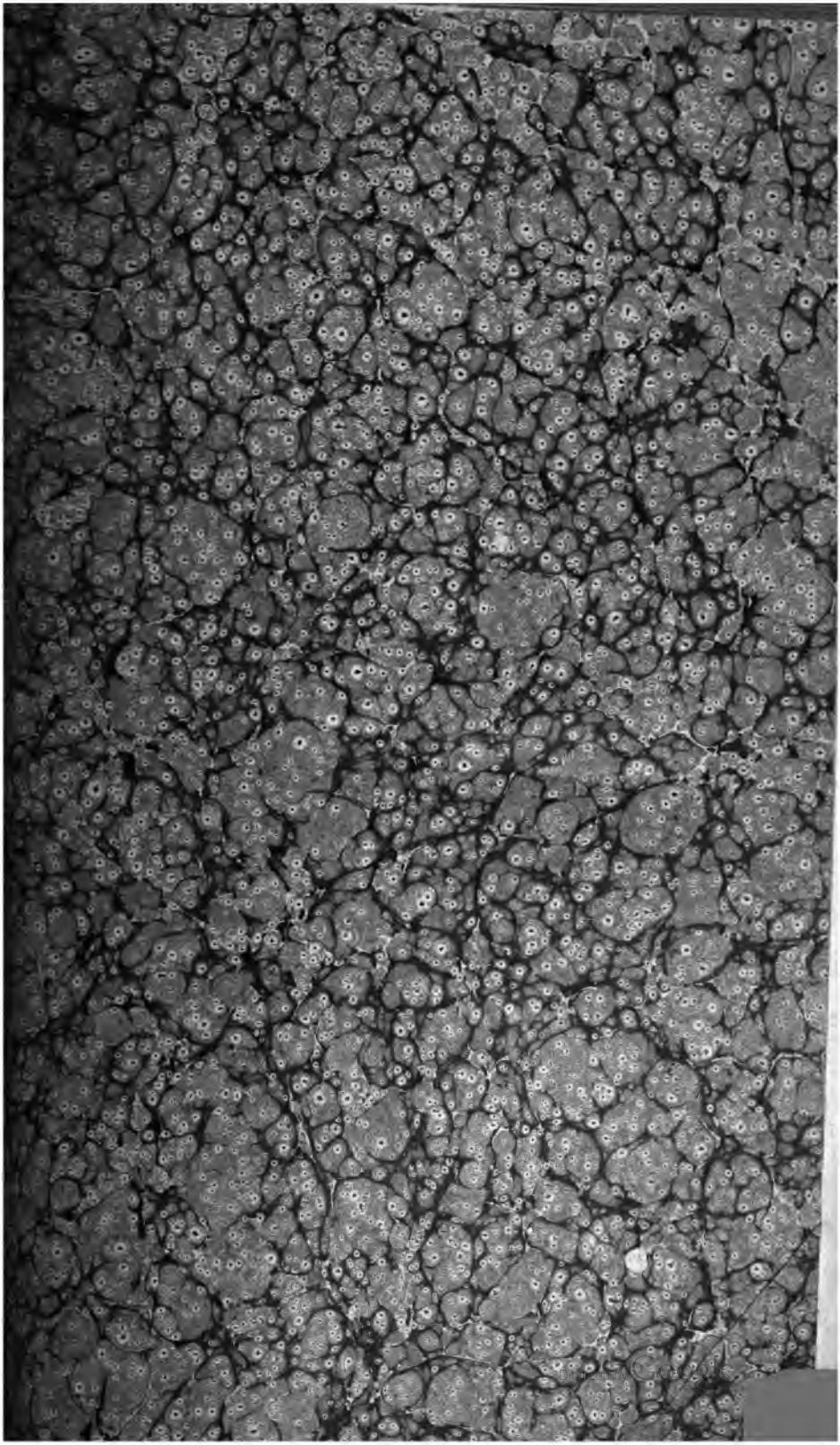
About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

COUNTWAY LIBRARY
HC 1JIF $

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

RÉPERTOIRE

DE

CHIMIE PURE

Digitized by Google

IMPRIMERIE A. PILLET FILS AINÉ
RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5.

Digitized by Google

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

RÉPERTOIRE

DE

CHIMIE PURE

COMPTE RENDU

DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE

EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

PAR

M. AD. WURTZ

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

CH. FRIEDEL, A. GIRARD, F. LE BLANC et A. RICHE

A. LIEBEN, pour l'Allemagne, **C. G. FOSTER**, pour l'Angleterre, et **V. SAWITSCH**, pour la Russie.

CORESPONDANTS :

MM.

WILLIAMSON, à Londres.
KEKULÉ, à Gand.
L. SCHISCHKOFF, à St-Pétersbourg.
ROSING, à Christiania.

MM.

FRAPOLLI, à Milan.
ARNAUDON, à Turin.
MUÑOS DE LUNA, à Madrid.
LOURENÇO.

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET CIE

à Paris, 14, rue Pierre-Sarrazin

LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 15, POST STRASSE

1861

TROISIÈME ANNÉE

Digitized by Google

BOSTON MEDICAL
SEP 2 1925
LIBRARY

CATALOGUED
SEP 2 1925
D. B. S.

Digitized by Google

BOSTON MEDICAL
SEP 2 1925
LIBRARY

RÉPERTOIRE

DE

CHIMIE PURE

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur une perturbation apparente de la loi des proportions définie observée dans les composés de zinc et d'antimoine, par M. P. J. COOKE (1).

L'auteur a décrit, il y a déjà quelque temps, deux composés de zinc et d'antimoine, $SbZn^3$ et $SbZn^2$, qu'il nomme le premier *stibiotrizincyle*, et le second *stibiobizincyle*.

Le stibiotrizincyle est obtenu dans sa plus grande pureté (par décantation) avec un alliage renfermant 42,8 % de zinc. Il forme des prismes rhomboïdaux d'un blanc d'argent. Les cristaux sont généralement agrégés. Ils décomposent l'eau à 100°. Ils possèdent la même composition que l'alliage formé par voie synthétique et au sein duquel ils se sont déposés.

Mais, chose curieuse, lorsqu'on augmente la proportion de zinc dans l'alliage jusqu'à 48,7 %, les cristaux obtenus par décantation continuent à offrir la composition de l'alliage : ils renferment une quantité de zinc plus grande que ne l'exige la loi des proportions définies, sans que ce changement de composition soit accompagné d'une altération dans la forme cristalline. En augmentant la proportion de zinc dans l'alliage jusqu'à 50,7 %, on a encore obtenu des cristaux définis, mais qui ne renfermaient plus que 46,89 de zinc. On a même obtenu des cristaux définis avec un alliage renfermant 60 % de zinc, et ces cristaux renfermaient 55 % de ce métal.

On pouvait supposer qu'en reprenant l'alliage de 42,8 % de zinc et en y augmentant la proportion d'antimoine, on pourrait obtenir de

(1) *Chemical News*, T. I, p. 239. Mai 1860.

Digitized by Google

même des cristaux renfermant un excès d'antimoine. Mais il n'en est pas ainsi : le moindre excès d'antimoine change entièrement le caractère de la cristallisation. En faisant cristalliser un alliage renfermant 41,8 % de zinc, on n'a pas obtenu une trace de cristaux prismatiques, mais une masse confuse formée par des lames minces, cristaux imparfaits de $SbZn^2$. Ainsi il paraît que, bien qu'on puisse obtenir des cristaux de $SbZn^3$, parfaitement définis et renfermant 55 % de zinc, on ne peut pas faire entrer dans les cristaux de cette combinaison le plus léger excès d'antimoine.

Pour obtenir des cristaux offrant la composition de $SbZn^2$, c'est-à-dire qui renferment 33,5 % de zinc, il est nécessaire de faire cristalliser un alliage ne contenant pas plus de 31,5 % de zinc.

Le stibiobizincyle forme des cristaux rhomboïdaux tabulaires. En augmentant la proportion de zinc dans l'alliage jusqu'à 33 %, la proportion du même métal dans les cristaux sembla augmenter dans les mêmes proportions. Mais les cristaux de $SbZn^2$ renfermant un excès de zinc sont plus petits et plus fréquemment isolés que les cristaux qui renferment exactement 2 équivalents de ce métal. Lorsque l'alliage renferme 33 % de zinc et au-dessus, les cristaux définis de $SbZn^2$ commencent à disparaître et sont remplacés par des lames minces, cristaux imparfaits, possédant la même forme que les précédents.

CHIMIE MINÉRALE

Note sur la fabrication de l'oxygène, par **MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY** (1).

Le sulfate de zinc n'exige pas pour sa décomposition une température beaucoup plus élevée que le bioxyde de manganèse ; calciné dans un vase en verre, il se transforme complétement en oxyde de zinc et en un mélange d'eau, d'acide sulfureux et d'oxygène, qui se sépare aisément des autres produits en raison de son état gazeux et de la solubilité de l'acide sulfureux dans les alcalis.

De l'acide sulfurique tombant lentement dans une petite cornue de 5 litres remplie de feuilles minces de platine, ou mieux encore dans un serpentin de platine rempli de mousse de ce métal, se décompose

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 822. Novembre 1860.

Digitized by Google

si intégralement en acide sulfureux, en eau et en oxygène, que ce moyen est d'une extrême économie pour la préparation de ce dernier gaz, car rien n'est plus aisé que d'utiliser la grande quantité d'acide sulfureux qui se produit en même temps. En effet on peut le changer en sulfite ou en hyposulfite de soude, ou mieux le transformer en acide sulfurique dans les chambres de plomb. Ce procédé consiste donc au fond à emprunter l'oxygène à l'air atmosphérique.

Mémoire sur la présence des matières phosphorées dans l'atmosphère, par M. J. A. BARRAL (1).

On a évaporé 1,295 litres d'eaux de pluie recueillies à Paris et 390 litres d'eaux recueillies à la campagne pendant cinq années consécutives.

Le poids total des résidus secs pour les premières eaux s'est élevé à 29^{gr},284, et pour les dernières à 39^{gr},072.

Ces deux résultats correspondent à 22^{mgr},8 et 7^{mgr},8 par litre d'eau. Il y a donc environ trois fois plus de matières diverses, imperceptibles et invisibles en suspension dans l'air de Paris (quartier du Luxembourg), que dans celui des campagnes voisines (Brunoy).

L'acide phosphorique a été dosé par le procédé de M. Chancel, et le phosphate de bismuth a été changé ensuite en phosphate ammoniaco-magnésien qu'on a pesé.

La proportion d'acide phosphorique dosée dans les divers résidus secs laissés par l'évaporation de l'eau de pluie a varié de 2 à 11 pour mille. Cela ne correspond qu'à une quantité d'acide phosphorique variant de 0^{mgr},05 à 0^{mgr},09 par litre d'eau. La quantité d'acide phosphorique est plus grande dans l'eau tombée à la campagne que dans celle qui est tombée à Paris.

On a représenté par de l'acide phosphorique le phosphore trouvé dans les eaux pluviales; mais on ne veut pas en inférer que c'est sous cette forme que le phosphore existe nécessairement dans l'atmosphère.

Cependant les phosphates sont si répandus à la surface du sol qu'il est évident que parmi les poussières enlevées par les vents à l'écorce solide du globe doit se retrouver du phosphate de chaux; aussi, en traitant les résidus solides laissés par l'évaporation des eaux pluviales par des lavages méthodiques pour en faire l'analyse immédiate selon les principes posés par M. Chevreul, on a pu isoler du phosphate

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 769. Novembre 1860.

Digitized by Google

de chaux. On constate aussi la présence du phosphore dans les matières organiques des eaux de pluie; par conséquent les êtres organisés contenus dans les poussières de l'air contiennent, outre l'azote, une certaine quantité de phosphore.

La présence des matières phosphorées dans l'atmosphère pourrait être attribuée encore à une autre cause. Il n'est pas impossible que la putréfaction des matières animales donne naissance à de l'hydrogène phosphoré qui se dégagerait en même temps que l'hydrogène carboné déjà constaté dans l'atmosphère par M. Boussingault. Évidemment l'hydrogène phosphoré devrait se retrouver dans les eaux pluviales à l'état de phosphate.

Toutes ces eaux pluviales ont été recueillies dans des udomètres en platine et évaporées dans des capsules de ce métal.

Sur les combinaisons oxygénées de l'azote, par M. WELTZIEN (1).

Comme le bioxyde d'azote et l'acide hypoazotique correspondent à 4 volumes de vapeur, ils doivent être diatomiques, et ne peuvent remplacer 1 atome d'hydrogène dans les combinaisons organiques : il en résulte que les radicaux des acides azotique $\left.\begin{matrix}AzO^4\\H\end{matrix}\right\}O^2$ et azoteux sont des molécules différentes du bioxyde d'azote et de l'acide hypoazotique. Ainsi les combinaisons nitrées renferment le radical de l'acide nitrique et non pas de l'acide hyponitrique, et les corps dans lesquels on a admis jusqu'à présent du bioxyde d'azote substitué à de l'hydrogène (ou au cyanogène dans les nitroprussiates) renferment au contraire le radical de l'acide azoteux. La preuve qu'il en est ainsi, c'est que dans la préparation de tous ces corps on emploie l'acide nitrique, des nitrites ou l'anhydride nitreux. Il est donc évident que ce sont les radicaux de ces acides qui entrent dans la composition des nouveaux corps.

Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire montrent clairement que le bioxyde d'azote diatomique $(AzO^2)''$ peut se substituer à 2 atomes d'hydrogène, tandis que (son isomère) le radical monoatomique de l'acide nitreux $(AzO^2)'$ se substitue à 1 atome d'hydrogène.

Lorsqu'on ajoute à de l'acide sulfurique un excès d'acide hypoazotique, le tout se prend en une masse cristalline. Celle-ci, égouttée sur un carreau de terre poreuse et desséchée sous une cloche au-dessus

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 213. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Août 1860.

Digitized by Google

d'un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré, présente une composition représentée par la formule

$$2\left.\begin{matrix}(S^2O^4)''\\(AzO^2)''\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}(S^2O^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2Aq.$$

C'est une combinaison d'acide sulfurique ordinaire avec 2 molécules d'un acide sulfurique dont les 2 atomes d'hydrogène ont été remplacés par le bioxyde d'azote diatomique. Elle renferme de l'eau de cristallisation. Les cristaux fondent à 73°, mais non sans dégager des vapeurs rouges, l'eau de cristallisation décomposant en partie la combinaison lorsque la température s'élève.

D'un autre côté on a ajouté au premier hydrate de l'acide sulfurique, de l'acide nitreux anhydre préparé selon la méthode de M. Fritzsche (1) : il s'est formé une masse cristalline qui, desséchée comme la précédente, a donné à l'analyse des résultats s'accordant avec la formule

$$\left.\begin{matrix}(S^2O^4)''\\H.(AzO^2)'\end{matrix}\right\}O^4.$$

Ce corps représente de l'acide sulfurique hydraté, dans lequel 1 atome d'hydrogène basique a été remplacé par le radical monoatomique de l'acide nitreux.

Les produits résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide nitrique sont, d'après Gay-Lussac, l'acide chloronitreux et l'acide chlorhyponitrique. Le premier $\left.\begin{matrix}(AzO^2)'\\Cl\end{matrix}\right\}$ renferme le radical monoatomique de l'acide nitreux, le second $\left.\begin{matrix}(AzO^2)''\\Cl^2\end{matrix}\right\}$ renferme du bioxyde d'azote diatomique. En faisant réagir de l'acide chlorhydrique sec sur de l'acide hyponitrique, l'auteur a obtenu un liquide très-volatil, probablement identique avec l'acide chlorhyponitrique :

$$\underset{\text{Acide hyponitrique.}}{(AzO^2)''.O^2} + 2\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Acide chlorhyponitrique.}}{\left.\begin{matrix}(AzO^2)''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + 2HO.$$

On sait que par la réaction du chlore sur le nitrate d'argent sec il se forme de l'acide nitrique anhydre, c'est-à-dire une combinaison du radical monoatomique $(AzO^4)'$.

$$\underset{\text{Acide nitrique anhydre.}}{\left.\begin{matrix}(AzO^4)'\\(AzO^4)'\end{matrix}\right\}O^2.}$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. XXII, p. 14.

Digitized by Google

Au contraire, lorsqu'on fait réagir l'iode sur l'azotate d'argent sec, il se dégage de l'acide hypoazotique $(AzO^2)''O^2$, combinaison du radical diatomique bioxyde d'azote, et il se forme de l'iodate d'argent. L'équation suivante rend compte de cette réaction, dans laquelle il ne se dégage pas une trace d'oxygène :

$$3\left.\begin{matrix}AzO^4\\Ag\end{matrix}\right\}O^2 + 3I = 3(\overset{''}{Az}O^2.O^2) + \left.\begin{matrix}IO^4\\Ag\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left.\begin{matrix}I\\Ag\end{matrix}\right\}.$$

Nous savons que dans les radicaux hydrocarbonés le même groupe atomique peut tantôt former un radical monoatomique, tantôt un radical triatomique. C'est ainsi que le groupe C^6H^5 est monoatomique dans l'allyle, triatomique dans la glycérine. Il résulte de mes recherches que dans les combinaisons oxygénées de l'azote le même groupe AzO^2 se comporte tantôt comme un radical monoatomique, tantôt comme un radical diatomique. Dans les radicaux hydrocarbonés, un nombre impair d'atomes d'hydrogène détermine ce qu'on peut nommer une *atomicité impaire* (monoatomicité, triatomicité, pentatomicité), tandis qu'un nombre pair d'atomes d'hydrogène détermine ce qu'on peut nommer une *atomicité paire* (diatomicité, tétratomicité, hexatomicité). Les radicaux oxazotés se comportent au contraire comme un certain nombre de métaux, qui sont tantôt monoatomiques, tantôt diatomiques. L'oxygène et l'azote forment donc les radicaux et les composés suivants, rapportés à 4 volumes de vapeur.

Combinaisons à radicaux monoatomiques.		Radicaux diatomiques et leurs combinaisons.	
Nitroxyle inconnu.....	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}$	Nitroxyde (biox. d'az.)...	$\overset{''}{Az}O^2$
Anhydride de l'acide nitroxylique (nitreux)....	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}O^2$	Anhydride de l'acide nitroxydique (hyponit.).	$\overset{''}{Az}O^2.O^2$
Ac. nitroxylique (nitreux) inconnu.....	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$	Acide nitroxydique (inconnu).....	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Az}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$
Nitroxylate (nitrite) de plomb.....	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\Pb\end{matrix}\right\}O^2$	Nitroxydate de plomb (sel de M. Peligot)....	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Az}O^2\\Pb^2\end{matrix}\right\}O^4$
Nitrodioxyle inconnu....	$\left.\begin{matrix}AzO^4\\AzO^4\end{matrix}\right\}$	?	$\overset{''}{Az}O^4$
Anhydride de l'acide nitrodioxylique (nitriq.).	$\left.\begin{matrix}AzO^4\\AzO^4\end{matrix}\right\}O^2$	?	$\overset{''}{Az}O^4.O^2$
Acide nitrodioxylique (nitrique).....	$\left.\begin{matrix}AzO^4\\H\end{matrix}\right\}O^2$		

Le protoxyde d'azote, qui se comporte d'une manière si particulière,

Digitized by Google

pourrait être envisagé comme une ammoniaque oxydée dans laquelle 3 atomes d'hydrogène seraient remplacés par 1 atome d'azote.

$$\overset{'''}{Az}\left\{\overset{'''}{Az}\right\}O^2.$$

L'hypothèse d'une ammoniaque oxydée est rendue plausible par l'existence des oxydes de triméthyl- et de triéthylphosphine de M. Hofmann, et, d'un autre côté, M. Griess a récemment démontré que H^3 peut être remplacé par Az. Gerhardt a déjà comparé la formation de l'azote par la décomposition du nitrite d'ammoniaque, et la formation du protoxyde d'azote par la décomposition du nitrate d'ammoniaque à la formation des nitriles, accompagnée, comme on sait, de l'élimination de 4HO.

$$\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzH^4\end{matrix}\right\}O^2 = \overset{'''}{Az}\overset{'''}{Az} + 4HO,$$

Nitrite d'ammoniaque. Azote.

$$\left.\begin{matrix}AzO^4\\AzH^4\end{matrix}\right\}O^2 = \overset{'''}{Az}\overset{'''}{Az}\Big\}O^2 + 4HO.$$

Nitrate d'ammoniaque. Protoxyde d'azote.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Sur le fer météorique de Bahia, par MM. P. WOEHLER et C. MARTIUS (1).

Cette masse, trouvée en 1784 dans le voisinage de Bemdegó, près de Bahia (Brésil), a été déjà étudiée et analysée à plusieurs reprises.

D'après M. Martius, sa densité est de 7,69 et sa dureté égale celle de l'acier. Le fer qui la constitue est passif. L'analyse a donné les nombres suivants :

Fer	88,48
Nickel et cobalt	8,59
Phosphore	0,53
Schreibersite (phosphure de fer et de nickel)	0,37
Charbon et matière blanche	0,07
Perte	1,96
	100,00

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 92, [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

Digitized by Google

Analyse d'un fer météorique du Mexique, par **MM. WOEHLER et MARTIUS** (1).

Cette masse, rapportée en Europe par M. Schleiden, pèse $2^k,750$; elle est fortement oxydée à la surface; les surfaces polies, attaquées par un acide faible, montrent de belles figures encadrées de schreibersite. Densité, 7,85. Elle n'est pas passive.

Elle contient :

Fer	89,22
Nickel et cobalt	9,51
Phosphore	0,20
Schreibersite	0,06
Charbon et matière blanche	0,24
	99,23

CHIMIE ORGANIQUE

Notice préalable sur le boréthyle, par **MM. E. FRANKLAND et B. F. DUPPA.**

Communiquée à la Société royale de Londres, le 7 juillet 1860 (2).

Lorsqu'on met en contact du zinc-éthyle en excès avec du borate d'éthyle tribasique $Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2\end{matrix}\right.$, la température du mélange s'élève peu à peu pendant une demi-heure. Lorsqu'on soumet ensuite le liquide à la distillation, l'ébullition commence à 94°, et entre cette température et 140°, il passe une quantité considérable d'un liquide incolore. La distillation cesse ensuite brusquement et le thermomètre monte rapidement. Pour éviter la formation de produits secondaires, il convient alors d'interrompre l'opération : le résidu se prend en une masse cristalline, combinaison d'éthylate de zinc et de zinc-éthyle. Lorsqu'on rectifie le produit distillé, celui-ci commence à bouillir à 70°, mais le thermomètre s'élève rapidement jusqu'à 95°, et à cette température les deux derniers tiers du liquide ont passé : on les a recueillis à part. Ce produit ayant été rectifié une seconde fois, a mon-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 95. [Nouv. sér., T. XXXIX. Juillet 1860.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, T. X, p. 568.

Digitized by Google

tré un point d'ébullition constant. Soumis à l'analyse, il a donné des nombres répondant à la formule :

$$Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5.\end{matrix}\right.$$

Cette combinaison est le boréthyle ou l'éthide borique. Elle prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Borate d'éthyle.}}{2\left[Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2\end{matrix}\right.\right]} + \underset{\text{Zinc-éthyle.}}{3Zn^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Boréthyle.}}{2\left[Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right.\right]} + \underset{\text{Éthylate de zinc.}}{6\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\Zn\end{matrix}\right\}O^2.}$$

L'éthylate de zinc ainsi produit s'unit au zinc-éthyle pour former la combinaison mentionnée plus haut.

Le boréthyle possède les propriétés suivantes : C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur piquante. Ses vapeurs irritent fortement les muqueuses et provoquent le larmoiement. Sa densité est de 0,6961 à 23°. Il bout à 95°. Sa densité de vapeur = 3,4006. Sa densité de vapeur théorique calculée d'après la condensation du chlorure de bore serait de 3,3824.

Le boréthyle n'est pas facilement décomposé par l'eau, dans laquelle il n'est pas soluble. L'iode agit à peine sur ce corps. Mêlé à de l'acide nitrique concentré, le boréthyle n'éprouve aucune altération pendant quelques minutes, mais ensuite il est oxydé avec violence et il se sépare de l'acide borique. La vapeur de boréthyle produit au contact de l'air atmosphérique une fumée blanc bleuâtre. Le liquide lui-même s'enflamme spontanément au contact de l'air et brûle avec une magnifique flamme verte et fuligineuse. Il fait explosion au contact de l'oxygène pur. Lorsqu'on le soumet à une oxydation lente dans un ballon où l'on fait arriver d'abord de l'air sec et puis de l'oxygène, il se forme un liquide incolore, bouillant à une température plus élevée que le boréthyle, mais qu'on ne peut pas distiller à la pression ordinaire. Dans un courant de gaz carbonique ce produit se volatilise complétement; par distillation dans le vide on peut l'obtenir pur, et sa composition est alors exprimée par la formule :

$$Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2.\end{matrix}\right.$$

Cette combinaison représente par conséquent le diéthylate d'un di-

Digitized by Google

oxéthide borique $Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\O\\O\end{matrix}\right.$. La formation de ce produit avec le boréthyle est représentée par l'équation :

$$Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. + O^4 = Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2.\end{matrix}\right.$$

Ce composé se dissout instantanément dans l'eau en se dédoublant en alcool et en une substance cristalline blanche, volatile, et qu'on peut sublimer sans altération dans un courant de gaz carbonique. Ainsi sublimée, elle se présente en magnifiques écailles analogues à celles de la naphtaline. L'analyse lui assigne la composition $Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\HO^2\\HO^2\end{matrix}\right.$, et sa formation repose évidemment sur la substitution de 2 atomes d'hydrogène à 2 atomes d'éthyle dans la combinaison $Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2\end{matrix}\right.$ (1) :

$$Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 = Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\HO^2\\HO^2\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2\right),$$

Le corps $Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\HO^2\\HO^2\end{matrix}\right.$, qui représente le dihydrate de dioxéthide borique, possède une odeur éthérée agréable et une saveur douce très-intense. Exposé à l'air, il se volatilise lentement à la température ordinaire, en se décomposant partiellement et en laissant toujours un faible résidu formé d'acide borique. Sa vapeur possède une odeur sucrée intense. Il rougit le papier de tournesol, quoique à d'autres égards ses propriétés acides soient peu prononcées. Il se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. A une douce chaleur il fond, et à une température élevée il bout en se décomposant partiellement.

L'étude de ces corps et des réactions du zinc-éthyle sur les éthers

(1) Le chlore monoatomique peut se substituer au groupe HO^2 ou au groupe $C^4H^5O^2$; on peut donc concevoir que le groupe monoatomique C^4H^5, équivalant jusqu'à un certain point au chlore, puisse pareillement prendre la place de HO^2. S'il en est ainsi, les combinaisons découvertes par MM. Frankland et Duppa prendront, dans la notation typique, les formes suivantes :

$Bo(C^4H^5)^3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bo}\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}O^6$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bo}\\(C^4H^5)^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bo}\\H^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4$
Boréthyle.	Éther borique.	Dioxéthide borique.	Dihydrate de dioxéthide borique.

A. Wa

Digitized by Google

des acides silicique, carbonique et oxalique fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

Sur l'action du cyanogène sur l'iodoforme, par M. H. DE GILM (1).

D'après M. Saint-Évre (2), le cyanogène agit sur l'iodoforme en donnant deux produits différents : l'un jaune d'or, l'autre violet et ayant pour formule C^2HI^2Cy.

M. de Gilm, en faisant passer du cyanogène dans une solution alcoolique d'iodoforme, chauffée au bain-marie, a vu la liqueur se colorer en rouge brun, et déposer par le refroidissement une masse de cristaux blancs doués d'un vif éclat métallique et d'une odeur fort désagréable. Ces cristaux s'altèrent à l'air en devenant jaunes. Dissous dans l'alcool, ils abandonnent des flocons bruns et cristallisent en tables hexagonales irisées et possédant l'éclat métallique. Ces cristaux ne s'altèrent plus aussi facilement à l'air. Dissous dans le sulfure de carbone, ils donnent de l'iodoforme avec ses caractères ordinaires en laissant de nouveaux quelques flocons bruns. D'après l'auteur, ces deux corps ne sont autre chose que de l'iodoforme souillé d'une très-petite quantité d'une substance analogue au paracyanogène. Il est cependant difficile d'accorder cette interprétation avec le fait de l'altération des cristaux blancs à l'air et même avec les analyses de M. de Gilm, qui ont indiqué dans ces cristaux la présence de 1,04 % d'azote et qui n'ont donné que de 92 à 94,5 % d'iode, tandis que l'iodoforme en contient 96,7 %.

Note préalable sur la synthèse des acétones, par MM. PEBAL et FREUND (3).

En faisant agir le zinc-éthyle sur le chlorure d'acétyle, on a obtenu un liquide assez difficilement soluble dans l'eau, d'une odeur agréable, rappelant celle de l'acétone, bouillant entre 77°,5 et 80°5, d'une composition répondant à la formule C^4H^8O, et formant une combinaison cristallisée avec les bisulfites alcalins.

Le chlorure de propionyle et le zinc-éthyle ont donné de même un liquide bouillant de 100 à 101° et analogue au précédent. Sa composition est exprimée par la formule $C^5H^{10}O$.

Enfin le zinc-méthyle et le chlorure d'acétyle ont fourni de l'acétone C^3H^6O, bouillant de 56 à 60°, soluble dans l'eau en toute pro-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 46. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

(2) *Comptes rendus*, T. XXVII, p. 533.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 21. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

Digitized by Google

portion et présentant toutes les autres propriétés qui caractérisent cette substance.

Sur l'acide dinitrotoluique, par **MM. A. W. HOFMANN et TEMPLE** (1).

Ce corps a été obtenu en laissant digérer pendant deux jours l'acide nitrotoluique avec trois fois son poids d'un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide azotique également fumant, en parties égales. La solution, additionnée d'eau, a laissé déposer des cristaux d'acide dinitrotoluique $C^8H^6Az^2O^6$ ou $C^8H^6(AzO^2)^2O^2$ (2). La pureté de ce corps a été constatée par son analyse et par celle de la combinaison argentique préparée à l'aide du dinitrotoluate d'ammoniaque et de l'azotate d'argent.

Recherches sur les corps du groupe quinonique, par **M. O. HESSE** (3).

Sur quelques propriétés physiques de l'acide quinique. — La solution aqueuse de l'acide quinique et celle de son sel de chaux dévient à gauche le plan de polarisation. La déviation est moindre lorsque la liqueur a été chauffée. La différence est surtout considérable entre le pouvoir rotatoire de l'acide cristallisé et celui de l'acide fondu.

Le point de fusion de l'acide cristallisé pur est situé à 161°,6.

Quinate basique de peroxyde de fer. — Ce sel a été obtenu en évaporant rapidement une liqueur renfermant du perchlorure de fer et des quinates solubles. Il s'est déposé en cristaux; en même temps il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique; on a séparé les cristaux des eaux mères encore chaudes, et on les a lavés à l'eau froide. Ils se présentent en lamelles microscopiques, de la couleur de l'oxyde de chrome, et qui se dissolvent dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique bouillants, en paraissant se décomposer. Ils ne perdent rien de leur poids à 100° et se décomposent à 170°. L'analyse a donné des nombres conduisant à la formule $C^{28}H^{21}Fe^2O^{24}$, que l'auteur interprète comme représentant la combinaison d'un quinate neutre avec un quinate basique, savoir :

$$C^{14}H^{11}MO^{12} + C^{14}H^{10}M^2O^{12},$$

combinaison dans laquelle les 3 atomes de M (métal monoatomique) sont remplacés par Fe^2 (ferricum).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 277. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Septembre 1860.

(2) C = 12; H = 1; O = 16.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 292. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Juin 1860 (*).

(*) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 419 et 469.

Digitized by Google

Acide carbohydroquinonique.—Cet acide se produit lorsqu'on traite une solution aqueuse d'acide quinique par le brome. Pour séparer l'acide carbohydroquinonique de la solution, il est avantageux d'ajouter du carbonate de plomb aussi longtemps que ce corps se transforme en bromure de plomb. On évapore ensuite la liqueur au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, et on traite le sirop deux ou trois fois par un volume quintuple d'éther. Après distillation de l'éther, l'acide reste sous forme d'un résidu brun cristallin, qu'on obtient blanc à l'aide du charbon animal et de plusieurs cristallisations dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique.

L'acide carbohydroquinonique fond à 207°; à une température plus élevée, il se décompose en acide carbonique et hydroquinone :

$$C^{14}H^6O^8 = C^2O^4 + C^{12}H^6O^4.$$

Sa solution aqueuse précipite l'émétique, mais non la gélatine. Dans une liqueur renfermant du bicarbonate de chaux, elle se colore en brun à l'air, et laisse déposer un précipité qui fait effervescence avec les acides. Le perchlorure de fer produit dans cette solution les couleurs caractéristiques des carbohydroquinonates solubles, d'abord le violet, puis le pourpre, et enfin le vert, à mesure qu'on ajoute du perchlorure de fer.

Le brome se dissout, dans la solution aqueuse de l'acide, avec dégagement de gaz.

Le carbohydroquinonate d'ammoniaque se dépose en prismes groupés lorsqu'on fait passer de l'ammoniaque sèche dans une solution alcoolique ou éthérée de l'acide. Le sel de potasse est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse sous forme d'un sirop brun.

L'éther carbohydroquinonique s'obtient par le procédé ordinaire d'éthérification, à l'aide de l'acide chlorhydrique. Pur, il constitue des prismes groupés, incolores, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles dans l'eau bouillante et s'y dissolvant ensuite. La solution aqueuse est neutre et donne, avec le sous-acétate de plomb, un précipité blanc soluble dans l'acide acétique; elle réduit le bichlorure de mercure, l'azotate d'argent et la liqueur de Fehling.

L'éther carbohydroquinonique fond à 134° en un liquide incolore qui se prend à 124°,3 en masse cristalline. Son analyse conduit à la formule $C^{14}H^5(C^4H^5)O^8$. L'acide carbohydroquinonique est donc monobasique, et le sel ammoniacal qui renferme deux molécules d'ammoniaque doit être regardé comme basique.

Action du peroxyde de plomb sur l'acide quinique. — Lorsqu'on introduit du peroxyde de plomb en poudre fine dans une solution aqueuse d'acide

Digitized by Google

quinique, il se produit un dégagement d'acide carbonique; en même temps la liqueur jaunit. En évaporant jusqu'à consistance sirupeuse et reprenant le résidu par l'éther, on obtient, après distillation de la solution éthérée, une matière qui cristallise du sein de sa solution aqueuse en prismes rhomboïdaux. C'est de l'hydroquinone. Le résidu du traitement par l'éther renferme du quinate basique de plomb.

Action de l'acide phosphorique sur l'acide quinique.— L'acide quinique se dissout sans altération dans une solution étendue d'acide phosphorique. Par la concentration, la liqueur se colore en brun, et il se produit un abondant dégagement de gaz. Lorsqu'on ajoute de l'eau, il se dépose une masse brune et le liquide renferme un acide conjugué, dont le sel de chaux est soluble. Après un certain temps ou par l'ébullition, il se dépose de cette solution du phosphate de chaux et il reste en dissolution de l'hydroquinone. La solution calcique neutre donne par l'acétate de plomb un précipité blanc, amorphe, renfermant du plomb et les éléments de l'acide phosphorique et de l'hydroquinone; la liqueur filtrée donne avec l'ammoniaque un précipité qui noircit par la dessiccation en donnant de la quinone.

L'auteur attribue à l'acide conjugué la formule $C^{12}H^7PO^{10}$, et exprime sa formation par l'équation :

$$C^{14}H^{12}O^{12} + PH^3O^8 = C^{12}H^7PO^{10} + C^2O^2 + 8HO.$$

Il le désigne sous le nom d'acide phosphohydroquinonique.

Quinone.— Des cristaux humides de quinone deviennent bleus au contact de la chaux vive et donnent une poudre bleue qui prend des reflets métalliques, comme l'indigo, quand on la frotte sur des corps polis. L'hydrate de potasse produit des effets analogues. La quinone se dissout dans l'iodure d'éthyle et cristallise, par refroidissement, en belles lames. C'est seulement à 118°, dans des tubes scellés, qu'il se produit une action, et que l'on voit se former de longs cristaux blancs.

La quinone fond à 115°,7 et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Avec l'acide sulfurique anhydre, elle se charbonne.

Hydroquinone. — L'acide azotique concentré la transforme en acide oxalique, et un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse en quinone quadrichlorée (chloranile). Quand on la fait cristalliser dans une solution d'un sulfite alcalin, on obtient quelquefois des cristaux jaunes renfermant de l'hydroquinone et de l'acide sulfureux.

La solution d'hydroquinone n'agit pas sur la lumière polarisée. L'auteur admet que l'éricinone de M. Uloth (1) est identique avec l'hydroquinone.

(1) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 591.

Digitized by Google

Acide bisulfobihydroquinonique. — L'hydroquinone sèche en poudre fine abandonnée sous une cloche à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique anhydre, se liquéfie en se combinant avec les vapeurs sulfuriques, et cela probablement suivant l'équation :

$$2C^{12}H^6O^4 + 2S^2O^6 = C^{24}H^{12}S^4O^{20}.$$

Après quelques jours, on remplace l'acide sulfurique anhydre par de l'eau, et lorsque le composé nouveau a attiré assez d'humidité, on finit par y ajouter une certaine quantité d'eau. On fait bouillir ensuite la solution avec du carbonate de plomb, on filtre, on évapore à une douce chaleur, et on extrait par l'alcool. On distille l'alcool, et dans la solution qui reste, on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré; on filtre, on chasse l'hydrogène sulfuré en excès et on sursature très-légèrement par le carbonate de potasse. On évapore et on épuise le résidu par l'alcool. Celui-ci ayant été distillé, on évapore de nouveau la solution à siccité et l'on reprend le résidu par une petite quantité d'alcool bouillant. Par le refroidissement la solution filtrée abandonne des cristaux incolores. Ces derniers, séchés à 170°, ont donné à l'analyse des nombres se rapprochant de ceux qu'exige la formule $C^{24}H^{13}KS^4O^{22}$.

La solution du sel de potasse donne avec l'acétate basique de plomb un volumineux précipité blanc, qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit une solution de l'acide. Ce dernier peut s'obtenir en cristaux incolores ou rosés, solubles dans l'alcool et dans l'eau, insolubles dans l'éther. Il réduit les sels d'argent.

La *quadrichloroquinone*, chauffée à 100° avec de l'acétate d'argent en présence d'une certaine quantité d'éther absolu, donne du chlorure d'argent et un liquide éthéré qui abandonne des cristaux brun jaunâtre solubles dans l'eau avec une couleur pourpre. Il paraît se former dans cette réaction de l'acide bichloroquinoylique (chloranilique) anhydre :

$$\underset{\text{Quadrichloroquinone.}}{C^{12}Cl^4O^4} + \underset{\text{Ac. acétique anhydre.}}{2C^4H^3AgO^4} = 2AgCl + \underset{\text{Anhydride bichloroquinoylique.}}{C^8H^6O^6} + C^{12}Cl^2O^6.$$

Acide bichloroquinoylique. — C'est l'acide chloranilique de M. Erdmann. L'auteur a préparé les sels de soude $C^{12}Cl^2Na^2O^8 + 8HO$ et de baryte $C^{12}Cl^2Ba^2O^8 + 6HO$. En humectant ces deux sels avec de l'acide sulfurique et en chauffant doucement, on voit se sublimer des cristaux rouge brique. Le sel de soude se dissout dans l'eau et dans l'alcool, en donnant à ces liquides une couleur pourpre.

L'acide libre se dissout dans l'acide sulfurique et en est séparé par

Digitized by Google

l'eau, sans altération. La solution aqueuse, traitée pendant plusieurs jours par le zinc et l'acide chlorhydrique, donne une poudre gris jaunâtre renfermant du zinc. Celle-ci, décomposée par l'acide chlorhydrique concentré, laisse un résidu qui, repris par l'eau bouillante, fournit une solution d'une belle couleur pourpre et qui abandonne de beaux cristaux rouge brique lorsqu'on l'additionne d'acide chlorhydrique concentré.

L'analyse de ses cristaux a donné des nombres conduisant à la formule $C^{12}H^2Cl^2O^8$, qui est celle de l'acide bichloroquinoylique séché à 115°.

Bichloroquinoylpentaphénylamide. — La quadrichloroquinone en poudre fine se dissout dans l'aniline anhydre, en la colorant en brun, avec une légère élévation de température. Bientôt le liquide se remplit de cristaux bruns qu'on lave à l'alcool et à l'éther. D'après ses analyses, l'auteur leur assigne la formule

$$C^{84}H^{31}Cl^4Az^5O^8 \text{ ou } \left.\begin{matrix}(C^{12}H^5)^5\\(C^{12}Cl^2O^4)''^2H\\H^5\end{matrix}\right\}Az^5$$

Ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool froid, l'éther, l'acide chlorhydrique, le carbonate de soude et la soude caustique. L'alcool bouillant n'en dissout que des traces. L'acide acétique bouillant les dissout, en se colorant en brun-jaune, et laisse déposer par refroidissement des flocons bruns. La benzine bouillante en dissout une petite quantité, et abandonne par le refroidissement de beaux cristaux brun-noir. L'acide sulfurique concentré les dissout avec une coloration bleu indigo, qui passe au violet par l'humidité de l'air.

Cette combinaison fond à une température élevée et se sublime presque complétement en cristaux bruns.

Biquadrichloréthylhydroquinone.—La quinone quadrichlorée, soumise à l'action de l'acide sulfureux gazeux, en présence de 20 fois son poids d'alcool à 78° C., se dissout peu à peu, en formant une solution colorée en jaune-brun. Cette solution, lorsqu'elle est additionnée d'une grande quantité d'eau bouillante, donne un précipité brunâtre, qu'on purifie en le faisant cristalliser dans la benzine ou en le sublimant avec précaution.

L'analyse de cette substance fournit des nombres qui répondent à la formule $C^{28}H^8Cl^8O^8$ ou $C^{12}H(C^4H^5)Cl^4O^4 + C^{12}H^2Cl^4O^4$.

La biquadrichloréthylhydroquinone se dissout dans l'éther et dans l'alcool, mais ni dans l'eau, ni dans les sulfites alcalins. La benzine et l'acide acétique la dissolvent à chaud. Elle fond à 236°, mais se su-

Digitized by Google

blime presque sans altération déjà à 210°. Sa forme cristalline appartient au type du prisme rhomboïdal droit.

Avec la chaux vive et une goutte d'eau, elle donne lieu à une belle coloration verte.

L'hypochlorite de soude produit dans la solution alcoolique un dépôt de cristaux verts, et ensuite de la quinone quadrichlorée. Ce dernier corps prend aussi naissance par l'action du chlore et du brome.

A la longue, la solution alcoolique devient acide, brunit et laisse déposer des prismes bruns, à éclat métallique, et qui, lorsqu'on les chauffe, donnent des vapeurs violettes. Ils sont probablement formés par un éther de l'acide bichloroquinoylique.

L'auteur n'a pas réussi à introduire un second groupe C^4H^5 dans ce composé en le dissolvant dans l'alcool absolu et en saturant la liqueur par l'acide chlorhydrique à chaud. La substance primitive n'a pas subi d'altération dans ces conditions.

Biquadrichloracétylhydroquinone (1). — Le corps que l'auteur désigne par ce nom, et auquel il assigne la formule $C^{28}H^6Cl^8O^{10}$ ou $C^{12}H(C^4H^3O^2)Cl^4O^4 + C^{12}H^2Cl^4O^4$, a été obtenu en faisant passer un courant d'acide sulfureux sur un mélange de quinone quadrichlorée et d'acide acétique cristallisable. On le purifie par sublimation.

Il est soluble dans l'éther, dans l'alcool, dans l'acide acétique bouillant, dans la benzine bouillante, mais il se dissout à peine dans l'eau et dans les sulfites alcalins, même à chaud. La solution alcoolique est neutre et donne, avec le sous-acétate de plomb, un précipité jaune pâle, et avec le perchlorure de fer, à chaud, un précipité amorphe brun-jaune, puis, par le refroidissement, des lamelles cristallines minces.

Avec l'hydrate de chaux, ce corps produit la même coloration verte que la combinaison éthylée dont il a été question précédemment.

Il fond à 230° en se colorant en brun, et se sublime à la même température en lamelles incolores.

On n'est pas parvenu à introduire dans cette combinaison un second groupe acétyle.

Acide thiochronique. — Une solution concentrée de bisulfite de potasse dissout, à chaud, des quantités notables de quinone quadrichlorée et laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux de thiochronate de potasse. Ces cristaux, lavés avec une petite quantité d'eau, puis épui-

(1) Tous ces noms sont impropres à cause de leur longueur. A. W.

Digitized by Google

sés deux ou trois fois avec de l'alcool faible et bouillant, sont ensuite dissous dans l'eau. On fait cristalliser la solution et on répète les lavages à l'alcool bouillant, jusqu'à ce que celui-ci ne soit plus coloré en bleu par le perchlorure de fer.

Les cristaux qu'on obtient ainsi sont jaunes et appartiennent au type rhombique; ils renferment de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent à 120°. Leur composition est exprimée par la formule

$$C^{10}H^4K^4S^8O^{28} + 5HO.$$

La solution neutre de ce sel donne des précipités amorphes avec le chlorure de barium et avec le sous-acétate de plomb; ces précipités ne se forment pas dans les solutions acides. A l'ébullition, le sel de potasse réduit l'azotate d'argent.

Le sel de baryte s'obtient en précipitant à chaud la solution de sel de potasse, additionnée d'une petite quantité d'ammoniaque, par le chlorure de barium. Ainsi préparé, il constitue une poudre cristalline jaunâtre devenant fortement électrique par le frottement. Il se décompose déjà à 150°.

Il renferme $C^{10}H^4Ba^4S^8O^{28} + BaHO^2$.

En décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, on a obtenu une solution incolore renfermant de l'acide sulfurique. Cette solution, évaporée à une douce chaleur, est noire et n'a plus donné les réactions de l'acide thiochronique.

L'acide thiochronique est quadribasique; sa formation est exprimée par l'équation suivante :

$$C^{12}Cl^4O^4 + 4S^3HKO^6 + 4HO = C^{10}H^4K^4S^8O^{28} + 4HCl + C^2O^4.$$

Acide euthiochronique. — Le thiochronate de potasse se colore en brun-rouge lorsqu'on y ajoute de la potasse caustique; lorsqu'on opère à 60 ou 70°, en ajoutant la potasse peu à peu, on développe une coloration d'abord brune, puis rouge, orange, et enfin jaune foncé. A ce moment, si la liqueur n'est pas trop étendue, elle se prend en une masse de cristaux jaunes. Les eaux mères renferment du sulfite de potasse.

Les cristaux jaunes, lavés à l'eau, exprimés entre des doubles de papier et séchés, ont donné à l'analyse des nombres répondant à la formule :

$$C^{10}HK^3S^4O^{16} + HO.$$

L'euthiochronate de potasse est soluble dans l'eau, surtout à chaud. L'alcool et la potasse le précipitent de sa solution.

Digitized by Google

Il n'agit pas sur la teinture de tournesol. Il précipite en jaune d'ocré les chlorures de barium et de calcium, le nitrate d'argent et le sous-acétate de plomb, et se colore en brun-rouge foncé avec le perchlorure de fer.

Quelques gouttes d'acide chlorhydrique, acétique ou azotique suffisent pour faire prendre la solution du sel neutre de potasse en masse. Le précipité produit dans ce cas a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule :

$$C^{30}H^7K^8S^{12}O^{51} = 2C^{10}HK^3S^4O^{16} + C^{16}H^2K^2S^4O^{16} + 3HO.$$

Il est de couleur jaune-orange et peut cristalliser en prismes orangés.

De même que le sel neutre, il possède la propriété de brûler avec étincelles.

Les sels d'argent et de baryte ont pour formule :

$$C^{10}HAg^3S^4O^{16} \text{ (séché à 110°)} \quad \text{et} \quad C^{10}HBa^2S^4O^{16} + 3HO.$$

L'acide euthiochronique a été obtenu en décomposant le sel d'argent par l'acide chlorhydrique. Il se présente en prismes ou en lamelles jaunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool, à peine solubles dans l'éther. Séché sur l'acide sulfurique, il devient opaque; il renferme alors

$$C^{10}H^4S^4O^{16} + 6HO.$$

Sa formation est représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide thiochronique.}}{C^{10}H^6S^8O^{28}} = \underset{\text{Acide euthiochronique.}}{C^{10}H^4S^4O^{16}} + \underset{\text{Acide sulfureux.}}{2S^2H^2O^6}.$$

Acide bisulfobichlorosalicylique (1). En faisant bouillir du bisulfite d'ammoniaque avec de la quinone quadrichlorée jusqu'à dissolution complète de cette dernière, on obtient, après un ou deux jours, des cristaux incolores qui renferment $C^{12}H^2Cl^2(AzH^4)^2S^4O^{14} + 4HO$.

Ce corps peut être regardé comme le sel ammoniacal d'un acide sulfosalicylique dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par du chlore et le groupe C^2O^4 par le groupe S^2O^6. La réaction qui lui donne naissance peut s'exprimer par l'équation :

$$C^{12}Cl^4O^4 + 2S^2H(AzH^4)O^6 + 2S^2O^4 + 2HO = C^{12}H^2Cl^2(AzH^4)^2S^4O^{14} + \\ + 2HCl + 2S^2O^6.$$

Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants, peu soluble

(1) Ce nom est également impropre, car l'acide qu'il désigne ne renferme pas le groupe salicylique (C^{14}) (phényl-carbonique), mais le groupe phényl-sulfurique (C^{12}). A. W.

Digitized by Google

à froid. La solution est colorée en beau bleu par le perchlorure de fer. L'acide chlorhydrique fait disparaître cette coloration.

Le sel de potasse de cet acide s'obtient en même temps que le thiochronate de potasse, lorsqu'on traite la quinone quadrichlorée par le bisulfite de potasse. Les eaux mères alcooliques provenant de la préparation du thiochronate de potasse le fournissent par cristallisation. On le purifie en le faisant cristalliser une seconde fois, après avoir ajouté une petite quantité de potasse pour détruire le thiochronate pouvant se trouver encore dans la liqueur.

Les cristaux rhombiques ainsi obtenus renferment :

$$C^{12}H^2Cl^2K^2S^4O^{14} + 4HO.$$

Avec l'acétate de plomb, les bisulfobichlorosalicylates de potasse et d'ammoniaque donnent un précipité jaune amorphe :

$$C^{12}H^2Cl^2Pb^2S^4O^{14} + 4PbO + 2HO.$$

Le sel de baryte s'obtient à l'aide du chlorure de barium et du sel ammoniacal. Il se présente en prismes incolores assez solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'alcool.

L'acide libre a été obtenu en solution étendue en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. La liqueur s'est colorée en brun par son évaporation à une douce chaleur; en même temps il s'est produit de l'acide sulfurique.

L'auteur fait suivre de quelques considérations théoriques l'énoncé des résultats expérimentaux dont nous venons de rendre compte.

Il regarde la quinone $C^{12}H^4O^4$ comme un radical diatomique pouvant se transformer par l'addition d'un atome d'hydrogène en un radical monoatomique $C^{12}H^5O^4$. Ce dernier, isolé, constituerait l'hydroquinone verte $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5O^4\\C^{12}H^5O^4\end{matrix}\right\}$ à laquelle cependant l'auteur attribue encore la formule $\left.\begin{matrix}H\\(C^{12}H^4O^4)''\\(C^{12}H^5O^4)'\end{matrix}\right\}$

Le même radical monoatomique $(C^{12}H^5O^4)'$ se retrouve dans la quinonamide $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5O^4\\C^{12}H^5O^4\\C^{12}H^5O^4\end{matrix}\right\}$ Az découverte par M. Woskresensky et dans plusieurs autres corps du groupe quinonique.

L'acide carbohydroquinonique est particulièrement intéressant, parce qu'il représente un des termes d'une série d'acides renfermant tous C^{14}, savoir :

Digitized by Google

L'acide benzoïque (ac. salylique)	$C^{14}H^{6}O^{4}$
L'acide oxybenzoïque (ac. salicylique)	$C^{14}H^{6}O^{8}$
L'acide carbohydroquinonique	$C^{14}H^{6}O^{8}$
L'acide gallique	$C^{14}H^{6}O^{10}$

M. Hesse est porté à regarder l'acide carbohydroquinonique comme identique avec l'acide caféique. Les grandes analogies qui rapprochent l'acide carbohydroquinonique de l'acide gallique feraient supposer qu'au premier de ces acides doit correspondre, comme au second, un acide tannique. Ce dernier serait représenté par l'acide quinotannique $C^{14}H^{10}O^{12}$, qui renferme les éléments de l'acide carbohydroquinonique plus ceux de 4 molécules d'eau.

L'auteur termine en donnant pour l'acide quinique, pour l'acide thiochronique et pour divers autres composés des formules prétendues typiques pour lesquelles nous sommes obligés de renvoyer le lecteur au Mémoire original.

Sur la solubilité de l'acide tannique dans l'éther, par MM. BOLLEY et OTT (1).

L'éther anhydre est sans action sur l'acide tannique en poudre et sec; il ne fait qu'en dissoudre de 0,02 à 0,04 %. Si l'on ajoute une petite quantité d'eau, l'acide tannique se transforme en une masse visqueuse, puis, avec une plus grande quantité d'eau, en un liquide sirupeux. Cette réaction est assez sensible pour servir à déceler la présence de l'eau dans l'éther.

Lorsque l'eau se trouve dans le mélange en quantité encore plus grande, il se forme trois couches de liquide. La couche du milieu est de l'eau saturée d'éther et renfermant par centimètre cube 0,082 d'acide tannique. La couche inférieure est formée de 2/3 environ (en volume) d'éther et de 1/3 d'eau; elle contient, par centimètre cube, $0^{gr},297$ d'acide tannique (2).

Examen du pétrole de Gallicie, par MM. PEBAL et FREUND (3).

M. Freund a reconnu, comme MM. Bussenius et Eisenstuck (4), que l'on ne parvient pas à retirer du pétrole (naphte) par simple distillation fractionnée des produits d'un point d'ébullition constant. L'action du

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 63. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

(2) Voir la note de M. Luboldt, *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 72.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 19. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

(4) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 176.

Digitized by Google

chlore et du brome fournit des substances qu'on ne peut pas distiller sans décomposition.

Le traitement du pétrole par de petites quantités d'acide sulfurique concentré donne des résultats meilleurs. L'acide se remplit, après un certain temps, de cristaux aciculaires; en le séparant de l'excès de pétrole et en le saturant par le carbonate de baryte on obtient, outre le sulfate de baryte, un mélange de sels de baryte solubles renfermant des acides sulfo-conjugués.

L'analyse des sels séparés par cristallisation a montré que ces acides appartiennent aux deux séries de l'acide phénylsulfurique et de l'acide sulfophénique (phénylsulfureux). Les auteurs concluent de leurs recherches que le pétrole examiné renfermait : 1° des homologues de l'hydrogène bicarboné; 2° des termes de la série à laquelle appartient la benzine, depuis ce corps jusqu'au cymol; 3° des homologues de l'hydrate de phényle.

L'examen de ces divers produits sera continué par les auteurs en partant, non plus comme ils l'avaient fait dans la première partie de leur travail, du pétrole purifié ou naphte, mais du pétrole brut.

Sur l'existence de la paraffine dans le schiste de Boghead, par MM. BOLLEY et MERZ (1).

L'alcool extrait du schiste de Boghead une matière brunâtre, résineuse, qui, traitée par l'éther, décolorée par le noir animal et maintenue longtemps à l'ébullition avec une lessive de soude étendue, a laissé de la paraffine.

La paraffine existe donc toute formée dans le schiste de Boghead et n'est pas seulement un produit de la distillation sèche de cette matière.

Les houilles n'ont pas fourni par le même traitement une substance incolore. Le résidu qu'on obtient n'est pas de nature grasse, mais il est friable à la température ordinaire et visqueux à chaud. On sait que la paraffine ne se trouve pas non plus dans le goudron de houille.

Sur les produits de distillation de la colophane, par M. J. SCHIEL (2).

La distillation de la colophane dans des cornues de fonte fournit deux produits différents que l'on désigne sous les noms d'essence et d'huile.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 61. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 96. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

Digitized by Google

L'essence est un mélange de deux substances que l'on peut séparer par la distillation fractionnée. La première, incolore, mobile, très-réfringente, bout à 97° et possède une densité de 0,84 à 14° centigrades. L'auteur la désigne sous le nom de *colophonone;* elle renferme $C^{11}H^{18}O^2$ (1), densité de vapeur 5,1. L'acide sulfurique concentré s'y mélange en s'échauffant et en formant un liquide brun dont l'eau sépare un liquide léger, vert, dont l'odeur rappelle celle du thym. L'acide chlorhydrique agit d'une manière analogue. L'acide azotique transforme la colophonone en une masse résineuse brune. Le potassium l'attaque avec un vif dégagement de gaz et donne ensuite une masse brune. Chauffée au-dessus de son point d'ébullition à l'abri de l'air, elle se colore et prend l'odeur de menthe.

L'autre produit bout vers 160°; il est coloré en vert jaunâtre. Il possède l'odeur, la composition et toutes les propriétés de l'essence de térébenthine. Pas plus que la colophonone, il n'agit sur la lumière polarisée. Il paraît être identique avec le *térébène* de M. H. Deville.

Quant à la matière huileuse, on n'a pas encore pu la séparer en plusieurs produits définis. Une analyse a fourni des nombres conduisant à la formule $C^{20}H^{28}O^2$ donnée par MM. Deville et Fremy pour la résinéine.

L'examen des gaz produits par la distillation de la colophane a fait reconnaître la présence de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'éthylène et du butylène, et vers la fin de l'opération d'une petite quantité de gaz des marais.

Sur les produits de l'action du perchlorure de phosphore sur le camphre, par **M. L. PFAUNDLER** (2).

Équivalents égaux de camphre et de perchlorure de phosphore se transforment, à la température ordinaire, en une masse pâteuse. Si l'on chauffe le mélange, il se produit à 60° un abondant dégagement de gaz chlorhydrique, qui continue jusqu'à ce que toute la masse soit transformée en un liquide jaunâtre. Ce liquide ne se solidifie pas par le refroidissement; l'eau en précipite un corps blanc floconneux, qui se présente après lavage comme une masse cireuse, d'une odeur analogue à celle du camphre, soluble dans l'alcool, et formant par évaporation de sa solution alcoolique de jolis cristaux groupés en plumes à la manière du sel ammoniac. Ce corps offre une composition repré-

(1) C = 12; H = 1; O = 8.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CXV, p. 20. [NOUV. SÉR., T. XXXIX.] Juillet 1860.

Digitized by Google

sentée par la formule $C^{20}H^{15}Cl$. Il prend naissance en même temps que du chloroxyde de phosphore, selon l'équation suivante :

$$C^{20}H^{16}O^2 + PCl^5 = PO^2Cl^3 + HCl + C^{20}H^{15}Cl.$$

Lorsqu'on emploie deux équivalents de perchlorure de phosphore au lieu d'un, le résultat n'est pas le même. On est obligé d'élever la température au-dessus de 100° pour que tout le mélange devienne liquide, et lorsqu'on traite le produit par l'eau, il se sépare une huile qui se solidifie au bout de deux ou trois jours. Cette matière se dissout dans l'alcool et donne des cristaux analogues à ceux des corps précédemment décrits, mais plus mous, et dont la composition répond à la formule $C^{20}H^{16}Cl^2$. Ce second chlorure se décompose lorsqu'on l'abandonne sur l'acide sulfurique, et surtout sous le récipient de la machine pneumatique, avec dégagement d'acide chlorhydrique.

L'auteur n'admet pas que ce corps se produise en vertu de l'équation indiquée par Gerhardt :

$$C^{20}H^{16}O^2 + PCl^5 = PCl^3O^2 + C^{20}H^{16}Cl^2$$

qui, dit-il, ne tient pas non plus compte de la production d'acide chlorhydrique qui a toujours lieu et pour laquelle intervient 1 seul équivavalent de perchlorure de phosphore.

On n'est pas parvenu à obtenir de nouvelles combinaisons par l'action du chlorure $C^{20}H^{16}Cl^2$ sur l'éthylate de soude, sur l'acétate d'argent et sur l'ammoniaque.

Le chlorure $C^{20}H^{15}Cl$ longtemps chauffé dans une cornue munie d'un réfrigérant fournit une huile que Gerhardt supposait être précisément ce chlorure, parce qu'il l'avait obtenu en partant de $C^{20}H^{16}Cl^2$. Cette huile paraît être, même après distillation sur du sodium, un mélange d'un corps chloré avec l'hydrocarbure $C^{20}H^{14}$; elle bout vers 181°.

Le corps $C^{20}H^{15}Cl$ n'agit pas sur la lumière polarisée; le chlorure $C^{20}H^{16}Cl^2$ au contraire, fait tourner le plan de polarisation vers la gauche. Son pouvoir rotatoire, comparé à celui du quartz, est de 0,0035. Celui du camphre a été trouvé par l'auteur de 0,0213 vers la droite (1).

(1) L'absence du pouvoir rotatoire dans le corps $C^{20}H^{15}Cl$ dérivé de $C^{20}H^{16}Cl^2$, chez lequel ce pouvoir existe, nous paraît digne de remarque. Elle semble indiquer dans le passage d'un de ces corps à l'autre une transposition moléculaire, rendue déjà probable dans d'autres cas analogues ($C^4H^4Cl^2$, chlorure d'éthyle chloré; C^4H^3Cl, éthylène chloré, etc.) par l'identité du produit dérivé de deux chlorures isomériques différents (chlorure d'éthyle chloré et chlorure d'éthylène).

Nous ferons remarquer aussi que la formation simultanée des deux chlorures $C^{20}H^{16}Cl^2$ et $C^{20}H^{15}Cl$ est un fait qui se produit généralement dans l'action du

Digitized by Google

Remarques sur les bases polyatomiques des séries d'azote, de phosphore et d'arsenic, par M. A. W. HOFMANN (1).

En poursuivant l'examen des bases polyatomiques, l'auteur a obtenu sur la construction de ces corps quelques notions générales qu'il expose de la manière suivante :

Considérons d'abord les bases que peut engendrer la réaction réciproque entre les monamines et les chlorures ou les bromures diatomiques, et prenons pour exemple le dibromure d'éthylène.

Ce corps peut fixer ou deux ou une molécule de monamine et donner naissance à deux séries de sels, l'une diatomique, l'autre monoatomique, lesquelles, dans le cas de l'ammoniaque, s'exprimeront par les formules suivantes :

I. Série diatomique. Bases éthyléniques.	II. Série monoatomique. Bases bromethyliques.
$[(C^2H^4)''H^6Az^2]''Br^2$ (2)	$[(C^2H^4Br)\ H^3Az]Br$
$[(C^2H^4)''^2H^4Az^2]''Br^2$	$[(C^2H^4Br)^2H^2Az]Br$
$[(C^2H^4)''^3H^2Az^2]''Br^2$	$[(C^2H^4Br)^3H\ Az]Br$
$[(C^2H^4)''^4Az^2]''Br^2$	$[(C^2H^4Br)^4\ Az]Br$

Ce ne sont pas les seuls produits qui peuvent se former. Le brome latent dans les sels de la deuxième série peut être éliminé à l'état d'acide bromhydrique formé aux dépens de l'eau ou aux dépens de l'éthylène. Dans le premier cas, le brome sera remplacé par le groupe HO; dans le second cas, le groupe C^4H^4Br perdant HBr, on obtiendra des bases vinyliques.

On aura alors deux nouvelles séries, savoir :

III. Bases oxéthyliques (3).	IV. Bases vinyliques.
$[(C^2H^4HO)\ H^3Az]Br$	$[(C^2H^3)\ H^3Az]Br$
$[(C^2H^4HO)^2H^2Az]Br$	$[(C^2H^3)^2H^2Az]Br$
$[(C^2H^4HO)^3H\ Az]Br$	$[(C^2H^{33}(H\ Az]Br$
$[(C^2H^4HO)^4\ Az]Br$	$[(C^2H^3)^4\ Az]Br$

perchlorure de phosphore sur les aldéhydes et sur les acétones; il nous semble que l'équation proposée par Gerhardt serait difficilement remplacée par une autre. Quant au second équivalent de perchlorure de phosphore, on ne peut guère se rendre compte de son action qu'en supposant qu'il empêche la décomposition du chlorure $C^{20}H^{16}Cl^2$. C. F.

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 395. Septembre 1860.

(2) H = 1; O = 16; C = 12.

(3) J'ai obtenu ces bases en faisant réagir l'oxyde d'éthylène sur l'ammoniaque, et je les ai nommées *oxéthyléniques*. Je les envisage d'ailleurs également comme formées par la substitution du groupe C^2H^5O à l'hydrogène de l'ammoniaque. (Voir la note de la page 68 du T. II du *Répertoire de Chimie pure*.) Je suis occupé actuellement de l'étude détaillée de ces corps. A. W.

Digitized by Google

En cherchant la vérification expérimentale de ces idées, on reconnaît qu'on peut diminuer d'une manière très-acceptable les complications extraordinaires de cette réaction. On n'a qu'à remplacer l'ammoniaque par des monamines primaires, secondaires ou tertiaires, dont le degré de substition de plus en plus avancé prévienne la formation d'un grand nombre de corps théoriquement moins intéressants.

En effet, tandis que l'action de l'ammoniaque sur le dibromure d'éthylène ne produirait pas moins de seize sels, une monamine primaire n'en produira pas plus de douze, une monamine secondaire pas plus de huit, et enfin une monamine tertiaire en produira seulement quatre.

L'auteur a eu recours successivement à l'ammoniaque, à l'éthylamine et à la diéthylamine, mais il n'a réussi à obtenir l'expression simple de la théorie qu'en étudiant l'action du dibromure d'éthylène sur la triéthylamine, la triéthylphosphine et la triéthylarsine. En effet, en traitant convenablement le dibromure d'éthylène par les bases tertiaires de la série de l'azote, du phosphore et de l'arsenic, on produit le premier terme de chacune des quatre classes de sels dont la formation est indiquée par la théorie.

Parmi les nombreux produits de ces réactions ce sont surtout les combinaisons

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3Az]\,Br.\ [(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]\,Br.\ [(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3As]\,Br.$$

qui ont fixé l'attention de M. Hofmann.

Traités par des monamines, des monophosphines et des monarsines, ces trois corps se transforment en une vaste série de sels diammoniques, diphosphoniques et diarsoniques et des sels mixtes; soumis à l'action des diamines, de l'éthylène-diamine par exemple, ils donnent naissance à une série non moins étendue de sels polyatomiques de degré supérieur.

L'étude des combinaisons bromées a conduit M. Hofmann à quelques autres observations qui paraissent ouvrir une voie nouvelle à ce genre de recherches.

Il a fait voir que, sous l'influence des oxydes, le brome latent des corps bromethyliques se remplace par le résidu HO. Rien n'était plus naturel que d'essayer la transformation inverse.

Cette transformation réussit sans difficulté en traitant le bromure oxygéné par le pentabromure ou le pentachlorure de phosphore.

$$[(C^2H^4HO)(C^2H^5)^3P]Br + PCl^5 = POCl^3 + HCl + [(C^2H^4Cl)(C^2H^5)^3P]Br.$$

Digitized by Google

La facilité de ces réactions a engagé l'auteur à tenter dans ces corps le remplacement du brome par l'hydrogène. Cette substitution ne présente pas de difficultés. Mises en contact avec l'hydrogène naissant, les combinaisons brométhyl-triéthyliques se transforment en combinaisons tétréthyliques.

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]\ Br + 2H = HBr + [(C^2H^5)^4P]\ Br.$$

En produisant les bromures brométhyliques, le dibromure d'éthylène agit donc comme s'il était du bromure d'éthyle bromé. D'ailleurs, M. Hofmann s'est assuré que le chlorure d'éthyle chloré et le bromure d'éthyle bromé (1) attaquent lentement la triéthylphosphine; les produits de la réaction sont identiques avec le corps qu'on obtient en soumettant la triéthylphosphine à l'action du dichlorure ou du dibromure d'éthylène.

En terminant, l'auteur résume ainsi le développement des observations qu'il a présentées à l'Académie :

La transformation d'une base monoatomique en base diatomique se réalise par l'introduction dans la première d'un radical monochloré ou monobromé dont le chlore ou le brome peut servir de point d'attaque à une seconde molécule de monamine.

Il annonce en avoir obtenu une série de bases triatomiques, et parmi elles la diéthylène-triamine $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ H^5\end{matrix}\right\}Az^3$.

Sur les matières colorantes des baies de nerprun, par M. P. BOLLEY (2).

M. Hlasiwetz avait émis la supposition que les matières colorantes extraites des baies de nerprun (graine de Perse) et étudiées successivement par MM. Kane, Gellatly et Ortlieb pourraient n'être autre chose que le quercitrin et la quercétine.

D'après les expériences de M. Bolley, l'éther ordinaire (renfermant de l'alcool) enlève aux baies de nerprun une matière jaune qui, purifiée par évaporation de l'éther, précipitation par l'eau, dissolution dans l'alcool et évaporation lente avec addition d'eau, se présente sous forme d'aiguilles cristallines soyeuses, possédant tous les caractères et la composition de la quercétine. La quercétine se rencontre donc toute formée dans le règne végétal.

(1) Il obtient ce corps en traitant le bromure d'éthyle par le brome en vase clos à une température de 170°.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 54. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

Digitized by Google

Quant au corps que M. Kane a désigné sous le nom de xanthorhamnine, l'on n'a pas pu constater sa présence dans l'extrait de nerprun, ni par conséquent s'assurer s'il est identique avec le quercitrin.

M. Hlasiwetz, à l'occasion du travail de M. Moldenhauer sur la lutéoline, avait comparé ce corps à la quercétine et l'avait rapproché, sinon de la quercétine, au moins d'un produit de décomposition de cette substance très-analogue à la quercétine même.

D'après M. Bolley, l'opinion de M. Hlasiwetz aurait besoin d'être appuyée sur des preuves nouvelles.

Note sur la chlorophylle, par M. L. PFAUNDLER (1).

Dans son travail sur le quercitrin (2), M. Hlasiwetz émet la supposition que les colorations diverses de certaines plantes proviennent de la présence du quercitrin, de l'esculine et d'autres corps analogues, qui engendreraient ces couleurs sous l'influence des alcalis, des sels de fer, de l'air, etc.

Pour vérifier en partie cette hypothèse, l'auteur a cherché à se rendre compte, par des expériences de végétation, de la nécessité de la présence du fer pour la production de la chlorophylle, selon l'idée émise par M. Verdeil. Il a vu, comme le prince de Salm-Horstmar (3) dans des expériences analogues, les plantes s'étioler en l'absence du fer et prendre au contraire une couleur verte normale lorsqu'on avait ajouté une certaine quantité de ce corps aux éléments devant servir à leur nutrition.

La chlorophylle a été extraite de l'herbe par un procédé analogue à celui de Berzelius (traitement du coagulum du jus d'herbe par l'alcool, évaporation de la solution alcoolique, dissolution du résidu dans l'acide chlorhydrique et précipitation de la solution acide par l'eau chaude). Sèche, elle se présente sous la forme d'une poudre bleu foncé. L'alcool et l'éther la dissolvent en prenant une couleur foncée, rouge foncé par réflexion, jaune verdâtre par transmission. Elle a donné à l'analyse :

C — 60,85 — 60,82
H — 6,35 — 6,41

Elle a présenté des réactions différant de celles de la quercétine colorée en vert par le perchlorure de fer. On n'est pas parvenu à la réduire

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 37. [Nouv. sér., T. XXXIX. Juillet 1860.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 139.

(3) *Sur la nutrition des plantes*. Brunswick, 1856.

Digitized by Google

à la manière de l'indigo, par la chaux et le sulfate de protoxyde de fer. Une autre différence importante l'éloigne de l'indigo, de l'hématéine, etc.; elle ne renferme pas d'azote. La présence du fer a été reconnue dans les cendres.

L'auteur pense que la nature des matières colorantes des feuilles peut être très-variée, et qu'on n'a guère de raisons pour admettre l'existence d'une chlorophylle unique.

M. Hlasiwetz a obtenu, par l'action de l'eau sur la berberine à 190 ou 200°, une matière qui paraît avoir de l'analogie avec les matières colorantes vertes des feuilles. C'est un corps brun qui à l'air devient vert par transparence, et rouge avec reflets métalliques par réflexion.

L'eau froide en dissout une très-petite quantité. La solution alcoolique de ce corps est dichroïque, verte et rouge. Les acides le dissolvent avec une belle coloration pourpre, qui passe au vert pur par les alcalis. Ces réactions rappellent celles que les mêmes agents produisent avec les feuilles de diverses plantes, et en particulier avec les feuilles de chou.

Recherches sur la fermentation du moût de raisin et sur la putréfaction des matières animales, par **M. J. H. van den BROEK** (1).

L'auteur a communiqué en 1858 (janvier) et 1859, à la Société provinciale des arts et des sciences d'Utrecht, et a publié dans les Annales de ce corps savant les résultats de recherches sur la fermentation alcoolique.

Voici une série de propositions qu'il pense avoir établies d'une manière incontestable :

1. Le jus de raisin frais, qui n'a pas été en communication avec l'atmosphère, ne subit aucune altération, même pendant des années, à la température de 26 à 28°.

2. La fermentation du jus de raisin dépend de la végétation des cellules de levûre et est, par suite, liée exclusivement au développement de ces cellules.

3. Il n'est pas clairement démontré que les cellules de levûre, ou au moins leurs germes, existent dans le jus des raisins mûrs.

4. Le développement de ces cellules dans le jus de raisin, et par suite de la fermentation, n'est pas déterminé par l'oxygène, mais par un ou plusieurs agents existant dans l'atmosphère et qui sont détruits par la chaleur et retenus par une filtration à travers du coton. Ces

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 75. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

Digitized by Google

agents peuvent marquer dans un volume limité d'air. Ces observations lient la fermentation aux végétations mycodermiques, lesquelles, comme on le sait depuis longtemps, ne se développent jamais sans le concours d'agents contenus dans l'atmosphère.

5. La fermentation peut être produite dans le jus de raisin *uniquement* par l'introduction de cellules de levûre, pas trop anciennes et n'ayant jamais été en contact avec l'atmosphère.

6. Le jus de raisin frais, maintenu pendant quelques minutes à la température de l'eau bouillante, peut souvent être mis en contact avec l'air libre sans entrer en fermentation.

7. L'oxygène, bien qu'il ne détermine pas la fermentation, agit cependant sur le jus de raisin frais ou bouilli. Il est absorbé et est remplacé par de l'acide carbonique; en même temps le jus frais de raisin se colore de plus en plus en brun.

8. L'ozone est sans action sur les fermentations alcoolique et lactique, de même que sur la production de moisissures.

9. Le blanc et le jaune d'œuf, le sang artériel, la bile et l'urine, absolument exclus du contact de l'atmosphère et n'y ayant jamais été exposés, n'éprouvent aucune altération à l'état humide ou à la température de 25 à 30°.

10. Le contact de l'oxygène pur ou de l'air atmosphérique filtré à travers du coton ne provoque pas la putréfaction de ces substances. Toutefois l'oxygène agit sur elles; leur aspect change, et le blanc et le jaune d'œuf, ainsi que la bile, prennent une réaction acide.

11. Une matière animale en putréfaction, ou seulement abandonnée pendant 24 heures au contact de l'air libre, détermine la putréfaction des substances précédemment indiquées, lorsqu'elle y est ajoutée, sans que la présence de l'air atmosphérique soit nécessaire.

12. L'examen microscopique des substances animales dont il vient d'être question a montré qu'il n'existe aucune relation entre leur putréfaction et le développement et la croissance des vibrions ou d'autres organismes microscopiques.

13. On est donc conduit à chercher dans la théorie de Liebig l'explication de la putréfaction, avec cette réserve que le ferment chimique qui détermine la putréfaction acquiert cette faculté, non pas par son contact avec l'oxygène, mais par celui d'un autre agent contenu dans l'atmosphère et susceptible d'être retenu par le coton. Mais la théorie dont il s'agit n'est pas applicable à la fermentation alcoolique.

Les expériences de l'auteur ont été faites dans de petits flacons remplis de mercure et chauffés dans un bain de sable à peu près à la tem-

Digitized by Google

pérature d'ébullition de ce métal, puis introduits sous le récipient de la machine pneumatique. Pendant qu'on faisait le vide, on imprimait des secousses aux flacons de manière à détacher des parois les bulles d'air adhérentes. La même opération a été répétée à plusieurs reprises et ensuite les flacons ont été renversés sur du mercure porté presque à l'ébullition (1). Pour introduire le jus de raisin dans ces flacons, on prenait un grain de raisin mûr et parfaitement intact, on le portait sous l'ouverture du flacon, on en enlevait un petit segment à l'aide d'une lame de couteau préalablement chauffée, puis on comprimait légèrement la baie. Une portion du jus montait dans le flacon, le reste était rejeté.

Les autres substances ont été introduites d'une manière analogue.

Lorsqu'on a voulu faire passer du gaz dans les flacons, on a eu soin de chauffer d'abord les tubes de dégagement et même l'appareil dans lequel on produisait le gaz.

Note relative au Penicillium glaucum et à la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, par M. L. PASTEUR (2).

On dissout dans l'eau du paratartrate acide d'ammoniaque pur et des quantités fort minimes de phosphates; puis on sème dans la liqueur quelques spores de *Penicillium glaucum*. Ces spores se développent et reproduisent la plante mère dont le poids augmente peu à peu d'une manière notable. En même temps que la plante grandit, l'acide tartrique droit disparaît et l'acide tartrique gauche reste dans la liqueur, d'où il est facile de l'isoler.

M. Pasteur avait déjà remarqué qu'en faisant fermenter du paratartrate d'ammoniaque avec une levûre spéciale, l'acide tartrique droit avait été décomposé et l'acide gauche respecté.

Études mycologiques sur la fermentation, par M. H. HOFFMANN (3).

D'après l'auteur, la levûre ne constitue pas une espèce végétale, mais est simplement produite par un mode de multiplication particulier des mêmes spores de mucédinées, qui, à l'air libre, se développent sous forme de moisissures.

(1) L'auteur ajoute que les flacons sont si bien vidés par ce moyen, qu'on peut y chauffer du phosphore dans une atmosphère d'hydrogène, sans que ce corps devienne le moins du monde lumineux dans l'obscurité.

(2) *Comptes rendus*, T. LI, p. 298. Août 1860.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCV, p. 228. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Août 1860.

Digitized by Google

Parmi les diverses expériences dont il rend compte, nous en citerons une qui nous paraît intéressante et nouvelle. Elle consiste à séparer en deux portions, à l'aide d'un tampon de coton, une liqueur sucrée contenue dans un tube bouché vertical, et à introduire de la levûre dans la partie supérieure. La fermentation de cette partie s'achève complétement sans se communiquer à la partie inférieure; elle ne peut donc pas être attribuée à l'action d'une matière non organisée susceptible de diffusion, mais doit l'être au développement de certaines spores végétales. En d'autres termes, cette expérience tend à infirmer l'idée que le ferment est un produit de secrétion des cellules de levûre.

CHIMIE ANIMALE

Notice préalable sur les produits de décomposition des matières albuminoïdes, par **MM. ERLENMEYER et A. SCHOEFFER** (2).

En faisant bouillir les matières albuminoïdes pendant 3 à 48 heures, avec 5 fois leur poids d'acide sulfurique étendu de 1,5 fois son poids d'eau, les auteurs ont trouvé qu'en général la décomposition est assez complète après une ébullition peu prolongée.

Ont donné par ce traitement :

	Leucine.	Tyrosine.
Le cartilage	36 — 45 %	0,25 %
La fibrine du sang	14	2
La fibrine des muscles	18	1
L'albumine du blanc d'œuf	10	1
La corne (avec 10 parties d'acide)	10	3,6

La tyrosine pure en solution aqueuse colore rapidement en rouge l'azotate mercurique, et donne avec ce corps à l'ébullition un précipité cristallin rouge. L'azotate mercureux ne produit que très à la longue une légère coloration rouge.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 357. 1860. Nos 13 et 14.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur la cohésion moléculaire de quelques liquides et sur le rôle qu'elle joue dans les réactions chimiques des corps, par **M. D. MENDÉLÉEF** (1).

La présente étude fait suite aux recherches sur la cohésion moléculaire des corps, publiées succinctement dans le *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 109. On se rappelle que l'auteur désigne par cohésion moléculaire (C) le produit du coefficient de capillarité (a^2) par la densité (dg) et par le poids atomique (P) des corps :

$$C = Pa^2dg$$

Voici un second tableau des substances qui ont été étudiées sous ce rapport :

	Poids de la molécule.	Poids spécifique à t°.	Coefficient de capillarité à t°.	Cohésion moléculaire à t°.
Benzine C^6H^6 (2).....	78,0	0,88407	6,817	470,1 (15°,0)
Toluène C^7H^8	92,0	0,85636	6,654	524,3 (15°,0)
Xylène C^8H^{10}.....	106,0	0,83087	6,626	583,5 (15°,0)
Cymène $C^{10}H^{14}$.....	134,0	0,86519	6,586	763,5 (15°,7)
Amylène C^5H^{10}.....	70,0	0,65167	5,380	245,4 (16°,5)
Cétène $C^{16}H^{32}$.....	224,0	0,78932	7,002	1237,6 (15°,2)
Bromure d'éthyle C^2H^5Br.....	106,0	1,41893	3,436	516,8 (15°,0)
Iodure d'éthyle C^2H^5I.....	156,0	1,93090	3,014	907,9 (15°,0)
Chlorure d'amyle $C^5H^{11}Cl$.....	106,5	0,87442	5,616	523,0 (15°,3)
Bromure d'amyle $C^5H^{11}Br$.....	148,0	1,20587	4,317	770,5 (15°,7)
Iodure d'amyle $C^5H^{11}I$.....	198,0	1,50868	3,825	1142,6 (15°,8)
Benzoate de méthyle $C^8H^8O^2$.....	136,0	1,09208	7,112	1056,5 (19°,3)
Benzoate d'éthyle $C^9H^{10}O^2$.....	150,1	1,05170	6,986	1099,2 (14°,1)
Chlorure de benzoyle C^7H^5OCl....	140,5	1,21790	6,679	1143,0 (13°,8)
Chlorure de silicium Si^2Cl^4.....	170,6	1,49276	2,797	712,3 (15°,0)
Silicate d'éthyle $(C^2H^5)^4Si^2O^2$.....	208,6	0,93393	4,736	921,7 (22°,5)
Oxychlorure de phosphore $POCl^3$..	153,7	1,66200	3,922	1001,9 (19°,5)
Ether éthyl-amylique $C^7H^{16}O$.....	116,0	0,80357	5,820	542,5 (14°,7)
Acétone (acétique) C^3H^6O.....	58,0	0,80080	6,133	284,9 (15°,0)

Ces résultats, joints à ceux qui ont été obtenus dans les recherches précédentes, conduisent à la conclusion que, dans les séries homologues, la différence des nombres exprimant la cohésion moléculaire n'est pas toujours de $n \times 70$ environ pour $n \times CH^2$, mais qu'elle peut

(1) *Journal de Chimie*, par MM. Socoloff et Engelhardt, T. IV, p. 65 (août 1860), et *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, T. LI, p. 97.

(2) Afin de comparer la benzine, sous le rapport de ses propriétés physiques, avec son isomère, la parabenzine de M. Church, on a procédé à l'extraction de cette dernière de l'huile de houille (légère) en suivant exactement les indications de ce chimiste ; néanmoins, la portion de ce liquide qui a passé à 97° environ (le point d'ébullition de la parabenzine est 97°,5 d'après Church) étant distillée à plusieurs reprises, s'est scindée en benzine et en toluène, d'où M. Mendéléef tire la conclusion que la parabenzine, si elle existe réellement, n'est point contenue dans chaque échantillon d'huile de houille.

Digitized by Google

varier de $n \times 50$ (benzine, toluène) à $n \times 90$ (amylène et cétène; xylène et cymène); que la cohésion est plus grande pour les homologues supérieurs que pour les inférieurs. Enfin les nombres trouvés pour les éthers bromhydriques et iodhydriques démontrent que la cohésion moléculaire des derniers surpasse à peu près de 380 celle des bromures.

Le but principal que s'était proposé l'auteur en abordant ces recherches consistait à rassembler des matériaux indispensables pour la mécanique moléculaire. Il importe tout d'abord pour les progrès de cette partie de la science qui, selon lui, est appelée un jour à nous rendre compte des propriétés physiques et chimiques des corps, de connaître les données suivantes : *le poids de la molécule* (P), *la densité* (dg) des corps solides et liquides et la manière dont elle varie avec la température; mais ces valeurs, bien qu'elles permettent d'apprécier les distances relatives $\left(\sqrt[3]{\frac{P}{dg}}\right)$ des centres des molécules, sont encore insuffisantes lorsqu'il s'agit de résoudre les problèmes de la mécanique moléculaire. La solution complète de ces questions implique surtout la connaissance de la *cohésion moléculaire*, laquelle est en rapport direct avec l'attraction mutuelle des molécules; or, c'est précisément cette attraction qui régit les phénomènes tant physiques que chimiques, comme le suppose l'auteur.

Parmi les exemples cités à l'appui de cette manière de voir, nous ne choisissons que ceux qui intéressent exclusivement la chimie. Quant à ceux qui concernent la corrélation existant d'une part entre la cohésion moléculaire des corps et leur chaleur latente de vaporisation, et d'autre part entre cette même cohésion et le coefficient de dilatation, ils nous paraissent sortir du cadre de ce journal. Pour ces données nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

On sait qu'un acide éthérifie les alcools non-seulement à chaud, mais déjà à la température ordinaire; que dans cette dernière condition l'acide acétique, par exemple, réagit plus promptement sur l'alcool éthylique que sur son homologue amylique. Or, sans recourir à une force spéciale, telle que l'affinité chimique des corps, on peut facilement expliquer la cause de ces réactions au moyen du petit nombre de faits acquis maintenant au sujet de la cohésion moléculaire. En effet, toutes ces réactions ont lieu parce que la somme des nombres exprimant la cohésion moléculaire des produits qui prennent naissance (éther composé et eau) est plus forte que la somme semblable pour

Digitized by Google

les composés qui réagissent (alcool et acide). Les réactions dont il s'agit sont d'autant plus énergiques que la prépondérance de la première somme sur la seconde est plus considérable. Tout ceci ressort d'une manière évidente des nombres suivants :

La cohésion moléculaire	de l'alcool éthylique à 15° est de		218
— —	de l'acide acétique	»	355
		Somme.	573
— —	de l'acétate d'éthyle à 15° est de		443
— —	de l'eau	»	267
		Somme.	710
— —	de l'alcool éthylique à 75° est de		169
— —	de l'acide acétique	»	272
		Somme.	441
— —	de l'acétate d'éthyle à 75° est de		327
— —	de l'eau	»	231
		Somme.	558
— —	de l'alcool amylique à 15° est de		430
— —	de l'acide acétique	»	355
		Somme.	785
— —	de l'acétate d'amyle à 15° est de		679
— —	de l'eau	»	267
		Somme.	946

Les nombres 710, 558, 946 sont plus grands que les nombres 573, 441, 785, et partant les réactions s'effectuent. Le rapport 441 : 558 = 1 : 1,265 étant plus grand que celui de 573 : 710 = 1 : 1,239, l'action de l'acide acétique sur l'alcool, à 75°, est plus énergique qu'à 15°; de même 573 : 710 = 1 : 1,239 > 785 : 946 = 1 : 1,205; par conséquent l'acide acétique agit mieux sur l'alcool éthylique que sur l'alcool amylique à 15°.

Une pareille interprétation des réactions chimiques rend parfaitement compte de ce fait si bien connu, que l'eau n'agit pas sur l'éther simple à la température ordinaire. L'expérience a montré qu'il ne se forme pas trace d'alcool, même par un contact de huit heures à 100°. La cohésion moléculaire des corps en question, calculée approximativement pour 100°, est parfaitement conforme à ce résultat.

L'auteur suppose que beaucoup de réactions, ainsi que leur énergie relative, peuvent s'expliquer de cette manière; néanmoins le nombre

Digitized by Google

de faits connus étant encore très-restreint, il s'abstient d'affirmer, quant à présent, que la cohésion moléculaire soit capable de fournir pour tous les cas la mesure des réactions possibles.

CHIMIE MINÉRALE

Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène, par M. C. F. SCHOENBEIN (1).

Action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide chromique. Si l'on verse goutte à goutte de l'eau oxygénée, parfaitement pure de toute trace d'acide libre, dans une solution de 1 % environ d'acide chromique également pur, cette dernière se colore d'abord en vert sale, puis, lorsque la quantité d'eau oxygénée est suffisante, en violet tellement foncé, que la liqueur devient opaque. Le mélange commence immédiatement à dégager de l'oxygène et redevient peu à peu jaune, sans reprendre toutefois la coloration primitive de l'acide chromique. Il se comporte alors comme une solution d'oxyde de chrome dans l'acide chromique, solution qui ne se colore plus par l'eau oxygénée, mais se trouble par le dépôt d'une poudre jaune, en même temps qu'il se dégage de l'oxygène. La poudre jaune se transforme par calcination en oxyde vert de chrome.

En présence d'un autre acide, tel que l'acide sulfurique, l'eau oxygénée colore la solution d'acide chromique en bleu.

M. Schönbein pense que l'eau oxygénée forme avec l'acide chromique une combinaison très-instable, colorant la liqueur en violet, et analogue aux combinaisons du même corps avec les acides, signalées autrefois par Thenard. L'existence de ces dernières combinaisons est démontrée par la stabilité plus grande de l'eau oxygénée en présence des acides. L'auteur a pu faire bouillir pendant une heure une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène additionnée d'acide sulfurique, sans que les réactifs aient cessé d'accuser la présence d'une petite quantité de peroxyde. Selon lui, la combinaison violette, ainsi que le composé bleu, renfermeraient l'oxygène à la fois sous les trois états O, $\overset{+}{O}$, $\overset{-}{O}$; l'affinité de $\overset{+}{O}$ et de $\overset{-}{O}$ l'un pour l'autre détruirait l'équilibre, et ces deux corps, après s'être combinés, se dégageraient à l'état d'oxygène ordinaire O. La chaleur favorise cette décomposition.

(1) *Gelehrte Anzeigen der Koeniglichen bayerischen Gesellschaft der Wissenschaften.* N° 53-56. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 257. 1860. N°s 13 et 14.

Digitized by Google

Sur l'oxydation lente des matières organiques. D'après l'auteur, l'oxydation de l'essence de térébenthine est précédée d'une polarisation de l'oxygène inactif. L'oxygène négatif $\bar{O}$ se combine à l'essence et la résinifie; l'oxygène positif $\overset{+}{O}$ y reste dissous, et sa présence est facile à démontrer à l'aide de la solution d'indigo et d'autres réactifs. Cependant il est possible que l'oxygène négatif $\bar{O}$ contribue aussi, quoique plus lentement, à oxyder l'essence.

L'éther se comporte d'une manière analogue vis-à-vis de l'oxygène ordinaire, et donne, outre l'acide formique et d'autres produits d'oxydation, de l'eau oxygénée.

L'essence d'amandes amères pure, agitée pendant quelques minutes à la lumière solaire directe ou diffuse, a acquis la propriété de bleuir immédiatement la teinture de gaïac. Elle renferme donc $\bar{O}$. Abandonnée dans un endroit obscur, elle perd bientôt la propriété de bleuir seule la teinture de gaïac, mais elle la bleuit encore en présence des globules du sang ou d'une solution de sulfate ferreux. Ce dernier caractère appartient aux antozonides et à l'oxygène positif $\overset{+}{O}$. Au bout de quelques heures l'essence perd même la propriété de bleuir la teinture de gaïac en présence des globules du sang. M. Schönbein explique ces faits en admettant que l'essence d'amandes amères polarise l'oxygène et produit en même temps $\bar{O}$ et $\overset{+}{O}$, qui restent un certain temps dissous dans l'essence; $\bar{O}$ agit sur l'essence plus rapidement que $\overset{+}{O}$ et disparaît par conséquent le premier.

Sur une propriété remarquable de l'oxygène actif positif. L'essence d'amandes amères agitée à la lumière et abandonnée à l'obscurité, perd bientôt, comme on vient de voir, la propriété de bleuir la teinture de gaïac, en l'absence de globules du sang ou de solutions ferreuses. Agitée avec de l'oxygène ou de l'air, soit à la lumière, soit dans l'obscurité, elle acquiert de nouveau la propriété de bleuir la teinture de gaïac. M. Schönbein est disposé à admettre que l'oxygène positif $\overset{+}{O}$ qui reste dissous, dans l'essence, agit sur l'oxygène inactif et le rend capable de bleuir la teinture de gaïac. La solution éthérée d'eau oxygénée, elle-même sans action sur la teinture de gaïac, bleuit ce réactif lorsqu'on l'agite avec l'air.

Sur la préparation de l'eau oxygénée. En préparant de l'eau oxygénée à l'aide de l'acide fluosilicique, M. Schönbein a remarqué que le fluosilicate de baryte retient de l'eau oxygénée, et d'un autre côté que ce sel reste dissous en quantité notable dans la liqueur filtrée. Ce procédé de préparation ne peut donc pas être employé lorsqu'on a besoin d'eau oxygénée pure.

Digitized by Google

Sur quelques nouveaux composés séléniocyanhydriques,
par **MM. O. KYPKE et J. NEGER** (1).

Les auteurs décrivent, sans en indiquer la composition, deux combinaisons qu'ils ont obtenues en faisant passer un courant lent de chlore dans une dissolution assez concentrée de séléniocyanure de potassium pur. Il se sépare d'abord un précipité rouge, soluble dans un excès de la liqueur; peu à peu le précipité devient permanent et la liqueur acide. Le précipité se transforme en même temps en petits prismes rouges, avec des reflets bleus à la surface. Si l'action du chlore continue, les cristaux rouges se changent en une matière jaune également cristalline. Ces réactions sont accompagnées d'un dégagement de chaleur intense, et il se produit, surtout pendant la transformation du corps rouge en corps jaune, des gaz parmi lesquels il est facile de reconnaître le chlorure de cyanogène. Une action encore plus prolongée du chlore est suivie d'une décomposition complète, avec dépôt de sélénium.

Les deux composés rouge et jaune ne sont pas des combinaisons chlorées, car ils paraissent se produire aussi dans l'action de l'acide azotique, de l'acide hypoazotique et même de l'oxygène de l'air, sur le séléniocyanure de potassium. Ils sont très-altérables à l'air humide.

Le corps rouge est déliquescent; il se dissout dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique avec dépôt de sélénium; avec l'acide sulfurique, il dégage de l'acide cyanhydrique; l'acide azotique provoque la formation du corps jaune. La soude caustique, l'ammoniaque et le cyanure de potassium le dissolvent, et la solution donne les réactions de l'acide séléniocyanhydrique. L'éther et l'alcool aqueux le dissolvent et le laissent cristalliser en beaux prismes rouges.

Le corps jaune est un produit d'oxydation du corps rouge. Il constitue, à l'état sec, une poudre jaune, qui se colore en rouge ou en noir à l'air humide et tombe en déliquescence. L'eau et l'acide chlorhydrique en séparent du sélénium; les acides sulfurique et azotique concentrés le dissolvent. L'alcool et l'éther le dissolvent en laissant une poudre rouge qui noircit rapidement; les solutions le laissent déposer sous forme de cristaux jaunes. La solution éthérée concentrée se transforme lorsqu'on la chauffe, avec dégagement d'acide cyanhydrique, en une masse rouge cristalline, identique avec le corps rouge précédemment décrit.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 207. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Août 1860.

Digitized by Google

Chauffé à l'abri de l'air, à une température de 130°, le corps jaune fond et dégage des vapeurs blanches, qui se condensent en lamelles cristallines blanches, rhombiques, volatiles, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la potasse et l'acide azotique, et qui sont peut-être du séléniure de carbone.

Quant aux corps rouge et jaune, ils paraissent correspondre aux composés qu'on a nommés pseudosulfocyanogène et acide persulfocyanhydrique.

Recherches chimiques et cristallographiques sur les fluozirconates, formule de la zircone, par **M. C. MARIGNAC** (1).

Sous ce titre, M. Marignac a publié un mémoire important dont nous allons présenter un extrait, relatif seulement à la partie chimique.

On sait que M. Marignac a déjà fait une étude complète (2) des formes cristallines des fluosilicates, des fluotitanates et des fluostannates, et démontré l'analogie de constitution de ces composés, analogie qui fournit de nouveaux argûments pour attribuer à la silice la formule SiO^2.

Cette première étude a conduit M. Marignac à entreprendre l'examen chimique et cristallographique d'une série de fluozirconates, dans le but de fixer la véritable formule du fluorure de zirconium, et par suite celle de la zircone.

La formule chimique de la zircone ne paraissait pas, jusqu'à ces derniers temps, établie d'une manière bien certaine, circonstance qu'il faut attribuer, ainsi que l'auteur le fait observer, à ce que la tendance basique de la zircone est très-faible, en sorte que ses combinaisons avec les acides sont peu stables et peu définies.

Berzelius avait admis, avec quelque doute cependant, la formule Zr^2O^3 pour la zircone, en se fondant sur l'analyse de deux fluorures doubles de zirconium et de potassium; le rapport du fluor dans les deux fluorures combinés rendait la formule Zr^2Fl^3, pour le fluorure de zirconium, plus probable que toute autre (3). On peut remarquer cependant que pour l'un des composés les analyses de Berzelius conduisent à un rapport plus voisin de 3 : 4 que de 2 : 3.

Le travail de M. Hermann sur les composés du zirconium, publié depuis (4), fournit des arguments pour repousser la formule ZrO attri-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LX, p. 257.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XV, p. 221.
(3) *Annales de Poggendorff*, T. IV, p. 261.
(4) *Journal für praktische Chemie*, T. XXXI, p. 77.

Digitized by Google

buée par quelques chimistes à la zircone, mais laisse encore indécise la question de la vraie formule de la zircone.

Gmelin, malgré l'opinion de Berzelius, rangeait la zircone parmi les oxydes de la forme MO.

L'auteur rappelle que l'analogie du zirconium avec le bore et le silicium n'avait pas échappé à la sagacité de Berzelius, dès ses premières recherches sur le zirconium. Les propriétés de la zircone éloignent cependant cet oxyde de la silice, mais le rapprochent de l'acide titanique, et il paraît à l'auteur naturel de ranger dans un même groupe le silicium, le zirconium et le titane.

M. Marignac croit devoir rappeler que MM. Henri Sainte-Claire Deville et L. Troost sont les premiers qui aient proposé pour la zircone la formule ZrO^2, analogue à celle de l'acide titanique TiO^2. Les recherches de ces chimistes sur les densités de vapeur les ont conduits au nombre de 8,1 pour la densité de vapeur du chlorure de zirconium. Cette densité correspondrait à 3 volumes de vapeur en partant de la formule Zr^2Cl^2, tandis qu'elle correspond à 2 volumes si l'on admet la formule $ZrCl^2$. Le même mode de condensation se retrouve dans le bichlorure d'étain, le chlorure de titane et le chlorure de silicium, représentés respectivement par les formules $SnCl^2$, $TiCl^2$, $SiCl^2$.

La formule ZrO^2 pour la zircone a été adoptée par M. Gustave Rose (1). Ce savant se rend compte ainsi de l'isomorphisme du zircon avec le rutile (TiO^2). L'isomorphisme des fluosilicates et des fluostannates, démontrée par M. Marignac, fait supposer l'isomorphisme de la silice et de l'acide titanique. Le zircon (ZrO^2, SiO^2) contiendrait donc deux éléments isomorphes associés; son isomorphisme avec le rutile se comprend ainsi aisément. On connaît aujourd'hui au moins deux minéraux qui contiennent la silice et la zircone en proportions différentes, et leur forme cristalline reste la même, fait qui vient à l'appui des vues qui précèdent. L'examen des fluozirconates, dont il sera question plus bas, a conduit M. Marignac à considérer la formule ZrO^2, proposée par MM. H. Deville et Troost pour la zircone, comme la seule admissible.

Préparation de la zircone et de ses fluorures. — La méthode qui a le mieux réussi à M. Marignac pour préparer la zircone consiste à fondre le zircon pilé et tamisé, au creuset de platine, avec du fluorhydrate de fluorure de potassium. L'attaque est complète en quelques minutes; on ne gagnerait rien à employer le procédé proposé depuis par M. Henri

(1) *Annales de Poggendorff.* Août 1859.

Digitized by Google

Rose, c'est-à-dire à avoir recours au fluorhydrate de fluorure d'ammonium (1), l'action de ce sel double étant incomplète sur le zircon non porphyrisé.

La matière attaquée par le fluorhydrate de fluorure de potassium devient parfaitement liquide au rouge et peut être coulée; on traite par l'eau bouillante, qui dissout facilement le fluozirconate de potassium, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, et laisse presque tout le fluosilicate de potassium; on filtre; le fluozirconate de potassium cristallise par refroidissement de la liqueur bouillante à l'état de pureté presque complète; on achève de le purifier en le redissolvant dans l'eau chaude et le soumettant à une nouvelle cristallisation.

Pour extraire la zircone du fluorure double, on traite ce dernier par l'acide sulfurique; on calcine, puis on lave le produit à l'eau bouillante. On obtient ainsi de la zircone pure, mais presque inattaquable par les acides, même par l'acide fluorhydrique. On peut facilement transformer cette zircone en fluorure de zirconium en l'attaquant avec 2 fois son poids de fluorhydrate de fluorure ammonique et chauffant jusqu'à expulsion de ce dernier. Le résidu se dissout dans l'eau contenant une petite quantité d'acide fluorhydrique, et cette liqueur est éminemment propre à la préparation de tous les fluozirconates. Il suffit, en effet, de la mettre en contact avec les oxydes ou les carbonates dont on veut obtenir les fluorures doubles.

M. Marignac a cru devoir se préoccuper d'une question soulevée par M. Svanberg, qui avait annoncé que la zircone était un mélange de trois oxydes distincts. L'auteur s'est assuré que la totalité de la zircone dans son attaque passe à l'état d'un composé unique et homogène dans toutes les phases de la cristallisation, le fluozirconate de potassium.

M. Marignac adopte, pour l'équivalent de la zircone, le nombre 45, déduit des analyses du fluozirconate de potassium. Les analyses du chlorure de zirconium, communiquées à l'auteur par M. Henri Deville, conduisent à un nombre très-rapproché de celui que l'on peut calculer d'après l'analyse du sulfate de zircone par Berzelius, en adoptant la formule ZrO^2. Ce nombre est 44,68.

FLUOZIRCONATES.

Le fluorure de zirconium forme, avec la plupart des fluorures métalliques basiques, des composés solubles et cristallisables; le rôle acide

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 16.

Digitized by Google

de ce fluorure paraît pourtant moins prononcé que celui des fluorures de silicium, de titane et d'étain.

Les fluorures insolubles, tels que ceux de calcium, de strontium, de barium, ne se prêtent pas à la préparation de composés définis avec le fluorure de zirconium, tandis qu'on réussit à préparer les fluotitanates et fluostannates correspondants.

Au contact de l'air humide, les fluozirconates, à l'exception de ceux de potassium et de sodium, se décomposent par une calcination prolongée; il se dégage de l'acide fluorhydrique. En traitant ensuite par l'acide chlorhydrique, on laisse la zircone et on dissout ordinairement l'autre oxyde. Le grillage ne doit pas être fait trop rapidement et à une température trop élevée, sans quoi il se forme des vapeurs de fluorure de zirconium.

Les fluozirconates qui renferment de l'eau de cristallisation ne peuvent être desséchés sans altération; il se dégage de l'acide fluorhydrique.

L'ensemble des analyses des fluozirconates conduit l'auteur à admettre 4 types de tels composés. Les rapports entre le fluor du fluorure basique et le fluor du fluorure de zirconium sont les suivants :

I.	1 : 4	ou	1 : 4
II.	1 : 2	—	2 : 4
III.	3 : 4	—	3 : 4
IV.	1 : 1	—	4 : 4

Cette série ne permet pas de supposer l'existence de 3 atomes de fluor dans le fluorure de zirconium.

Le type le plus habituel et le plus stable correspond à la formule générale

$$MFl,ZrFl^2.$$

Un seul fluozirconate cristallisé ne rentre dans aucun des types indiqués précédemment : c'est le fluozirconate de sodium, dont l'analyse conduit à la formule

$$5NaFl,4ZnFl^2.$$

La constitution déjà anomale de ce composé serait bien plus compliquée encore avec l'ancienne formule de la zircone. Elle deviendrait

$$15NaFl,8Zr^2Fl^3.$$

On ne constate pas des exemples fréquents d'isomorphisme entre les fluozirconates et les fluotitanates, fluostannates et fluosilicates correspondants, ainsi qu'on aurait pu s'y attendre. On observe pourtant cet isomorphisme pour les fluozirconates de zinc et de nickel comparés aux fluotitanates et fluostannates de ces mêmes métaux.

Digitized by Google

Fluorure de zirconium ($ZrFl^2 + 3Aq$).

Prisme oblique non symétrique.

On l'obtient en évaporant avec lenteur une dissolution de fluorure de zirconium dans l'eau acidulée par l'acide fluorhydrique.

Fluozirconate de potassium ($KFl,ZrFl^2$).

Prisme droit rhomboïdal.

S'obtient toujours lorsqu'on mêle le fluorure de potassium et le fluorure de zirconium, à moins que l'un des deux ne soit en très-grand excès. Le sel est anhydre, fusible au rouge; à l'air humide il dégage à cette température de l'acide fluorhydrique.

128 parties d'eau à	+	2°	dissolvent 1 partie de ce sel.
71	—	15	
59	—	19	
4	—	100	

Aussi la dissolution saturée bouillante se prend-elle par le refroidissement en une masse de fines aiguilles. Pour obtenir des cristaux déterminables, il faut opérer sur une dissolution peu concentrée. L'analyse se fait par l'acide sulfurique. En calcinant au rouge, on obtient un mélange de zircone et de sulfate neutre de potasse qu'on sépare par l'eau.

L'équivalent de la zircone, calculé d'après les analyses de ce sel, conduit aux nombres 61,17 — 61,01 — 61,48 et 61,3. En admettant une tendance de la zircone à retenir une trace de sulfate de potasse, on doit admettre le nombre le plus faible comme le plus rapproché de la vérité. En conséquence, l'auteur adopte 61 pour l'équivalent de la zircone et 45 pour celui du zirconium.

Fluozirconate sesquipotassique ($3KFl,2ZrFl^2$).

Octaèdre régulier.

Ce sel se forme en présence d'un grand excès de fluorure de potassium. L'analyse a été faite comme celle du fluozirconate normal. Les résultats s'éloignent peu de ceux obtenus par Berzelius, et l'analyse de ce dernier chimiste est plutôt favorable à la formule proposée par M. Marignac.

Bifluozirconate de potassium ($KFl,2ZrFl^2 + 2Aq$).

Prisme rhomboïdal oblique.

Ce sel ne se forme qu'en présence d'un excès de fluorure de zirconium; il se décompose quand on le redissout dans l'eau pure; il perd son eau à 100°.

Digitized by Google

Fluozirconate d'ammonium ($AzH^4Fl,ZrFl^2$).

Prisme rhomboïdal droit.

Isomorphe avec le sel de potasse correspondant.

Fluozirconate sesquiammoniaque ($3AzH^4Fl,2ZrFl^2$).

Octaèdre régulier.

Ce composé se forme en présence d'un grand excès de fluorure d'ammonium. Les deux fluozirconates d'ammonium ont la même constitution que les fluotitanates d'ammonium, mais leur forme cristalline est différente.

Les vues exposées par l'auteur dans son mémoire le conduisent à supposer que les fluozirconates de potassium et d'ammonium sont sans doute dimorphes et que leur seconde forme, s'il était possible de l'obtenir, serait semblable à celle du fluostannate et du fluotitanate d'ammonium. Il y aurait entre le fluozirconate et le fluostannate d'ammonium la même relation qu'entre les carbonates de plomb, de baryte et de strontiane d'une part, et les carbonates de magnésie, de protoxyde de fer et de magnésie d'autre part.

Fluozirconate de sodium ($5NaFl,4ZrFl^2$).

Prisme rhomboïdal oblique.

Difficile à obtenir en cristaux déterminables; on l'obtient directement comme les autres fluozirconates, ou bien par double décomposition, à raison de sa faible solubilité, au moyen du chlorure de sodium et d'un fluozirconate soluble. Il exige 258 fois son poids d'eau à 18°, et 60 fois son poids d'eau bouillante pour se dissoudre.

L'auteur n'a pas réussi à former d'autres fluozirconates de sodium.

Fluozirconates de barium, strontium, calcium.

Difficiles à obtenir à un état bien défini à cause de leur insolubilité. Le fluozirconate de potassium, traité par le chlorure de barium, donne un précipité dont l'analyse conduit à la formule

$$3BaFl,2ZrFl^2 + 2Aq;$$

mais peut-être ce précipité contient-il du fluorure de barium libre.

Fluozirconate de plomb.

Ce sel est un peu soluble. Le carbonate de plomb se dissout dans le fluorure de zirconium acide, et l'évaporation donne un sel cristallin. Mais le produit est décomposé en partie par l'eau et aussi par l'acide fluorhydrique.

Digitized by Google

Fluozirconate de magnésium ($MgFl,ZrFl^2 + 5Aq$).

Prisme rhomboïdal oblique.

Lorsqu'on le prépare par la méthode qui sert ordinairement à obtenir les fluozirconates, on l'obtient mêlé de fluorure de magnésium. Le fluozirconate de magnésium se dissout dans l'eau, quoiqu'il soit peu soluble, et cristallise par évaporation lente. Le sel est complétement décomposé par un grillage prolongé; il reste un mélange de zircone et de magnésie; celle-ci peut être extraite ensuite par l'acide chlorhydrique concentré.

Fluozirconate de manganèse ($MnFl,ZrFl^2 + 5Aq$).

Prisme rhomboïdal oblique.

Se décompose par le grillage au rouge et donne un mélange de zircone et d'oxyde rouge de manganèse.

Fluozirconate bimanganeux ($2MnFl,ZrFl^2 + 6Aq$).

Prisme rhomboïdal oblique.

On ajoute à la dissolution du sel précédent de l'acide fluorhydrique en excès et du carbonate de manganèse. Le nouveau sel est soluble dans l'eau froide sans altération et se décompose par l'eau bouillante en déposant du fluorure de manganèse; la dissolution donne ensuite, par l'évaporation, le fluozirconate précédent.

Pour analyser les fluozirconates de manganèse, l'auteur a employé deux méthodes : 1° le grillage, suivi d'un traitement à l'acide chlorhydrique; 2° la calcination avec l'acide sulfurique, qui laisse un mélange de zircone et de sulfate de manganèse presque pur, qu'on reprend par l'acide chlorhydrique. Le manganèse est précipité de la dissolution par le carbonate de soude et dosé à l'état d'oxyde rouge; on s'assure après la calcination qu'il ne contient pas de zircone.

Fluozirconate bicadmique ($2CdFl,ZrFl^2 + 6Aq$).

Isomorphe avec le sel précédent.

C'est le composé qui se forme le plus facilement par le mélange des fluorures de zirconium et de cadmium en présence de l'acide fluorhydrique. Le cadmium a été précipité par l'acide sulfhydrique, recueilli et converti en oxyde; la zircone a été ensuite précipitée par l'ammoniaque et le fluor par le chlorure de calcium.

Fluozirconate de zinc ($ZnFl + ZrFl^2 + 6Aq$).

Rhomboèdre. Semblable au fluosilicate ou fluostannate de zinc. Sel très-soluble. Après le grillage il laisse de la zircone et de l'oxyde de zinc.

Digitized by Google

Fluozirconate bizincique ($2ZnFl + ZrFl^2 + 12Aq$).

Prisme rhomboïdal oblique. Ce sel se produit quand le fluorure de zinc est en excès par rapport au fluorure de zirconium. Il se dissout dans l'eau froide; la dissolution se trouble par l'ébullition et laisse déposer une partie du fluorure de zinc.

Fluozirconate de nickel ($NiFl,ZrFl^2 + 6Aq$).

Isomorphe avec le fluosilicate et le fluostannate de nickel. Cristallise dans le système rhomboédrique.

Fluozirconate binickélique ($2NiFl,ZrFl + 12Aq$).

Prisme rhomboïdal oblique. Se forme facilement en présence d'un excès d'acide fluorhydrique et de fluorure de nickel.

Fluozirconate de nickel et de potassium ($KFl,NiFl,2ZrFl^2 + 8Aq$).

Prisme rhomboïdal oblique.

On l'obtient en mélangeant des dissolutions de fluozirconate de potassium et de fluozirconate de nickel; il est très-peu soluble dans l'eau et se dépose.

Fluozirconate sesquicuprique ($3CuFl,2ZrFl^2 + 16Aq$).

Prisme rhomboïdal oblique. C'est le sel qui se forme le plus habituellement quand on fait dissoudre du carbonate de cuivre dans une dissolution acide de fluorure de zirconium. Il se dissout dans l'eau et cristallise de nouveau sans altération. On n'a pas réussi à obtenir le fluozirconate normal.

Fluozirconate bicuprique ($2CuFl,ZrFl^2 + 12Aq$).

Prisme rhomboïdal oblique. Isomorphe avec les fluozirconates analogues de zinc et de nickel. Ce sel se produit quand on ajoute de l'acide fluorhydrique et du carbonate de cuivre à la dissolution du sel précédent. Il se dissout dans l'eau froide; à l'ébullition il est décomposé. Il se dépose du fluorure de cuivre, et il reste en dissolution du fluozirconate sesquicuprique.

Sur l'analyse et la constitution chimique des fontes et des aciers, par M. CARON (1).

L'auteur commence par décrire le procédé employé par M. H. Deville pour l'analyse des fontes. Ce procédé consiste à faire passer de

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 938. Décembre 1860.

Digitized by Google

l'acide chlorhydrique gazeux convenablement purifié sur de la fonte contenue dans une nacelle de platine et dans un tube de porcelaine rouge : le charbon de la fonte reste, les autres éléments se dégagent sous forme de chlorures volatils. Pour que l'opération réussisse, il est nécessaire de faire passer l'acide chlorhydrique dans un tube de porcelaine rouge et contenant de la braise ou du charbon. On enlève ainsi quelques traces d'oxygène provenant de l'air, que le gaz chlorhydrique peut entraîner.

Veut-on, au contraire, doser le silicium contenu dans une fonte, on fait, d'après M. Caron, passer sur celle-ci, au rouge, à la fois de l'air et du gaz chlorhydrique. Il se dégage du perchlorure de fer, de l'acide carbonique, et il reste dans la nacelle de platine de la silice. Si la fonte contient du titane, de l'aluminium ou du calcium, les oxydes ou les chlorures de ces métaux restent avec la silice, dont il est facile de les séparer. A l'aide de ce procédé, M. Caron est parvenu à doser d'une manière certaine le silicium de la fonte, qui en contient plus qu'on ne croit généralement.

Quant à l'azote, son existence dans la fonte n'est pas aussi constante que semble l'admettre M. Fremy, et quand l'azote s'y trouve, ce n'est probablement pas en combinaison avec le fer et le charbon, qui ne s'unissent directement avec l'azote à aucune température. M. Caron est disposé à admettre que c'est à l'azoture de silicium ou à l'azotocarbure de titane (qui existe dans certaines fontes) qu'il faut attribuer la présence de l'azote dans les résidus charbonneux que laissent ces fontes. Il appuie cette opinion sur ce fait que le silicium et le titane ont la propriété de se combiner très-facilement avec l'azote.

Sur les polysulfures des métaux pesants, par **M. H. SCHIFF** (1).

On admet généralement que les polysulfures alcalins agissent sur les sels des métaux pesants en donnant les mêmes précipités que l'acide sulfhydrique. Il n'en est pourtant pas ainsi : Berzelius déjà a remarqué que les sels de plomb sont précipités en rouge par le pentasulfure de potassium; après peu de temps, ce sulfure rouge noircit et il se sépare du soufre. Avec les sels cuivriques, Berzelius a observé un phénomène analogue; il a vu se produire un précipité, couleur de foie, paraissant plus stable que le précipité rouge plombique.

M. Schiff ayant précipité des solutions étendues de divers sels par un

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 68. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

Digitized by Google

excès de foie de soufre ou de sulfhydrate jaune d'ammoniaque également en solution étendue, a noté les résultats suivants :

Sels de plomb. Précipité rouge foncé, très-instable, soit dans l'eau, soit dans l'alcool.

Sels cuivriques. Précipité jaune sale, ou brun-jaune, perdant du soufre, sans changer beaucoup de couleur. D'après cela il paraît exister un sulfure assez stable, plus sulfuré que CuS. Dans l'alcool, le sulfure brun se dépose facilement et peut être séparé d'une grande partie du soufre en excès; cependant on ne l'obtient pas avec une composition constante.

Sels d'argent. Précipité jaune clair, passant au vert, puis au noir, après un temps assez long.

Sels mercuriques. Précipité jaune clair, devenant bientôt foncé, pendant que la liqueur prend un aspect opalin.

Sels mercureux. Précipité jaune sale, passant rapidement au noir.

Sels de nickel, de cobalt et de protoxyde de fer. Précipités noirs.

Sels de peroxyde de fer. Précipité violet, devenant instantanément jaune, prenant ensuite une teinte sale. Il se produit une belle coloration bleu foncé, qui persiste pendant près d'une heure, lorsqu'on verse du perchlorure de fer, goutte à goutte, dans une solution de foie de soufre. En même temps, il se dépose un précipité jaune qui passe au vert, puis au bleu. La coloration bleue est peu à peu voilée par le sulfure de fer qui se sépare.

Sels chromiques. Précipité jaune qui se décompose immédiatement, avec séparation de soufre et dégagement d'hydrogène sulfuré. Le précipité qui reste consiste principalement en hydrate d'oxyde de chrome.

Sels de protoxyde de manganèse. Précipité jaune augmentant pendant environ une minute, puis devenant plus clair et se transformant en sulfure ordinaire de manganèse. La chaleur produit cette transformation immédiatement.

Bichlorure d'étain. Précipité jaune dont il se sépare immédiatement du soufre, mais sans changement de couleur, même à chaud.

Protochlorure d'étain. Précipité brun hépatique. Au bout de quelques heures sa couleur devient plus claire et il paraît se transformer finalement en bisulfure d'étain.

Chlorures d'or et de platine. Précipités jaunes, devenant bientôt sales et solubles à chaud dans un excès de foie de soufre. La solution, d'un rouge-brun, est précipitée en jaune par les acides.

Sous-nitrate de bismuth. Le foie de soufre le colore en jaune foncé, et après un certain temps en noir.

Digitized by Google

Sels d'antimoine. Précipité jaune vif, dont il se sépare bientôt du soufre. La transformation du précipité en pentasulfure d'antimoine ne se produit qu'à la longue, à froid, rapidement à chaud. Le précipité est, au premier moment, soluble dans un excès de foie de soufre. Les acides séparent de la solution du pentasulfure jaune-orange.

Combinaisons arsénieuses et arséniques. Dans une liqueur neutre, précipité jaune formé de soufre et de pentasulfure d'arsenic, soluble dans un excès du précipitant.

Sels de zinc. Précipité blanc, quelquefois un peu jaunâtre, qui, exprimé entre des doubles de papier et séché sur l'acide sulfurique, ne renferme pas d'eau et possède une couleur jaune-paille.

Il se dissout dans les acides, avec séparation de soufre et dégagement d'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on le chauffe, il dégage du soufre, en même temps qu'il reste 43,2 % de monosulfure de zinc, mélangé d'une très-petite quantité de sulfate.

D'après cela, le précipité est du pentasulfure de zinc ZnS^5.

Sels de cadmium. Précipité jaune clair, offrant dans l'eau une autre nuance que le monosulfure de cadmium, mais ne présentant à l'état sec presque aucune différence de couleur avec celui-ci. Chauffé, ce corps abandonne du soufre et laisse 53,4 % de monosulfure. C'est donc du pentasulfure de cadmium CdS^5.

Le trisulfure de potassium donne des précipités analogues à ceux que produit le pentasulfure; ces précipités se décomposent aussi avec séparation de soufre.

Sur des combinaisons cristallisées de l'aluminium avec divers métaux, par **MM. WOEHLER et MICHEL** (1).

Tungstène et aluminium. Cette combinaison a été obtenue en fondant 15 grammes d'acide tungstique avec 30 grammes de cryolithe, 30 grammes de chlorure de sodium-potassium et 15 grammes d'aluminium. En traitant le culot par l'acide chlorhydrique étendu, on a enlevé l'excès d'aluminium; la combinaison d'aluminium et de tungstène est restée sous forme d'une poudre cristalline gris de fer, dure et fragile. Les cristaux paraissent être des prismes rhomboïdaux. Densité 5,58. Les acides concentrés froids n'attaquent pas ce corps. L'acide azotique chaud l'oxyde avec formation d'acide tungstique jaune. L'acide chlorhydrique chaud le dissout en se colorant en brun.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 102. [Nouv, sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

Digitized by Google

BOSTON MEDICAL LIBRARY 1925

La soude caustique lui enlève, à chaud, l'aluminium, en laissant le tungstène. L'analyse a conduit à la formule Al^4W.

Molybdène et aluminium. On dissout l'acide molybdique dans l'acide fluorhydrique, on évapore à sec et on fond le résidu avec de la cryolithe, de l'aluminium et du fondant (chlorure double alcalin), dans les mêmes proportions que précédemment. On enlève l'excès d'aluminium par la soude; il reste une poudre cristalline, noire à la surface et devenant gris de fer lorsqu'on la traite par l'acide azotique. Ce sont des prismes rhomboïdaux microscopiques, qui deviennent bleus à la surface lorsqu'on les calcine à l'air. Les acides azotique et chlorhydrique concentrés les dissolvent facilement à chaud. Ces cristaux renferment Al^4Mo.

Manganèse et aluminium. En fondant ensemble 10 grammes de chlorure de manganèse anhydre, 15 grammes d'aluminium et 30 grammes de chlorure de sodium-potassium, on a obtenu un culot qui, traité par l'acide chlorhydrique, a laissé une poudre cristalline gris foncé, où l'on a reconnu au microscrope des prismes à base carrée. Densité, 3,402. Les acides azotique et chlorhydrique chauds la dissolvent. La soude étendue en enlève l'aluminium. L'analyse de cet alliage conduit à la formule $MnAl^3$. Une partie du manganèse y était remplacée par du fer.

Fer et aluminium. Cette combinaison, déjà indiquée par M. H. Deville, s'obtient en fondant 10 grammes d'aluminium avec 5 grammes de chlorure de fer et 20 grammes de fondant chloralcalin. Le régule, très-cristallin, abandonne, après un traitement à l'acide chlorhydrique étendu, des prismes hexagonaux très-déliés, de la couleur du fer. On n'a pas pu les obtenir d'une composition constante. L'acide chlorhydrique et la soude caustique les attaquent facilement. L'analyse a donné des nombres se rapprochant de la formule $FeAl^2$.

Nickel et aluminium. Grandes lames cristallines d'un blanc d'étain, obtenues par fusion de 8 grammes d'aluminium avec 3 grammes de chlorure de nickel sublimé et 20 grammes de fondant. Densité, 3,647. Ces cristaux sont insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu, facilement solubles dans l'acide concentré. Chauffés dans le gaz acide chlorhydrique, ils perdent à une certaine température leur aluminium à l'état de chlorure, le nickel restant à l'état métallique. Composition : $NiAl^6$.

Titane et aluminium. Aux indications antérieures relatives à ce composé, on doit ajouter qu'on l'a obtenu cristallisé en tables à base carrée, et que, chauffé dans le gaz chlorhydrique, il se transforme en chlorures, avec ignition. Il renferme Al^3Ti.

Digitized by Google

Il est probable que, suivant la manière d'opérer et la température, on obtiendrait des combinaisons, en proportions diverses, de l'aluminium avec un même métal.

Sur les tungstates, par M. C. SCHEIBLER (1).

Tungstates. D'après l'auteur, les tungstates qu'on a envisagés jusqu'ici comme des bitungstates, présentent une composition exprimée par la formule générale

$$3RO,7WO^3 + xHO.$$

Il a analysé le *tungstate de soude* en beaux cristaux; cristallisé à froid, ce sel renferme $3NaO,7WO^3 + 16HO$; lorsqu'il a cristallisé à chaud, il contient $3NaO,7WO^3 + 14HO$. Après calcination, l'eau dédouble ce sel en deux autres, l'un soluble et alcalin $2NaO,3WO^3$, et l'autre insoluble, cristallisé en lames, $NaO,4WO^3$.

Le *tungstate de potasse* ($3KO,7WO^3 + 6HO$) cristallise en lamelles peu solubles.

Le *tungstate d'ammoniaque* ($3AzH^4O,7WO^3$), cristallise à froid avec 6 molécules d'eau, et à chaud avec 3 seulement.

Le *tungstate de lithine* s'obtient en beaux prismes rhomboïdaux obliques très-solubles, $3LiO,7WO^3 + (16HO?)$

Métatungstates. Ces sels se produisent lorsqu'on ajoute un acide fort à un tungstate soluble aussi longtemps que l'acide tungstique se redissout; ou, mieux encore, en faisant bouillir longtemps un tungstate alcalin, avec un excès d'hydrate tungstique.

Les métatungstates sont très-solubles.

Le *métatungstate d'ammoniaque* ($AzH^4O,4WO^3 + 9HO$) cristallise en beaux octaèdres (Margueritte). On peut l'obtenir en maintenant le tungstate d'ammoniaque sec à la température de 250 à 300°, aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque, et en reprenant par l'eau.

Les *métatungstates de soude et de potasse* ($NaO,4WO^3 + 9HO$ et $KO,4WO^3 + 9HO$) sont très-analogues au sel précédent. Tous trois fournissent par double décomposition, avec le chlorure de barium, un sel cristallisable en beaux octaèdres du type à base carrée, $BaO,4WO^3 + 9HO$. Ce sel est décomposable par l'eau froide en un sel insoluble de baryte et en acide métatungstique libre, susceptibles de se combiner de nouveau par l'ébullition.

En précipitant par l'acide sulfurique étendu le métatungstate de ba-

(1) *Monatsberichte der Koeniglichen preussischen Académie der Wissenschaften.* Avril 1860. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 204. 1860. N° 12.

Digitized by Google

ryte en solution chaude, et en filtrant, on obtient une solution d'acide métatungstique incolore, d'une saveur fortement acide et amère à la fois. Avec le chlorure de barium, elle donne le métatungstate de baryte. Sa solution concentrée, additionnée d'acide sulfurique, précipite en blanc, mais le précipité est redissous par l'eau. Evaporée dans le vide sur l'acide sulfurique, elle abandonne de petits cristaux très-solubles, paraissant être des octaèdres à base carrée et renfermant

$$2HO,WO^3 + 7HO.$$

L'acide métatungstique peut être évaporé au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; mais lorsqu'on pousse la concentration trop loin à chaud, il se transforme subitement en acide tungstique jaune et insoluble.

L'acide métatungstique et les métatungstates précipitent d'une manière très-complète les alcalis organiques. Une solution renfermant seulement un 1/200000 de quinine ou de strychnine est encore troublée par ces réactifs.

A l'aide du métatungstate de baryte, on peut facilement préparer par double décomposition les autres métatungstates. L'auteur en a obtenu un certain nombre, ainsi que l'éther métatungstique, ce dernier par l'action de l'iodure d'éthyle, dans des tubes scellés, sur le métatungstate d'argent cristallisé.

L'addition d'eau de baryte à la solution d'un métatungstate alcalin fournit un précipité cristallin de tungstate de baryte anhydre BaO,WO^3.

En fondant les tungstates de potasse et de lithine, dont la composition a été indiquée plus haut, et en mettant en contact avec ces sels fondus de petits morceaux d'étain, on obtient du *tungstate double de potasse et d'oxyde de tungstène*, et du *tungstate double de lithine et d'oxyde de tungstène*, le premier en aiguilles couleur d'indigo, le dernier en tables quadrangulaires bleues.

Par l'électrolyse du tungstate de soude ($3NaO,7WO^3$) en fusion, il se produit de petits cubes d'un bleu foncé, présentant des reflets cuivrés à la surface, et qui paraissent voisins des combinaisons précédentes.

L'oxyde de tungstène bleu cristallisé peut être préparé par la calcination des métatungstates alcalins.

Digitized by Google

Sur un alliage cristallisé d'étain et de fer, par M. C. NOELLNER (1).

Lorsqu'on dissout l'étain pour préparer le protochlorure de ce métal, il reste souvent comme résidu une poudre cristalline, inattaquable par les acides chlorhydrique et azotique, soluble dans l'eau régale et renfermant de l'étain.

Cette poudre a donné à l'analyse des nombres constants conduisant à la formule Sn^2Fe, différente de celle donnée par Lassaigne pour une combinaison de fer et d'étain ($SnFe^3$), obtenue dans la fabrication du tain, lorsqu'on distille le mercure dans des cornues de fonte. Les caractères de ces deux alliages offrent d'ailleurs une grande analogie. Ils brûlent tous deux avec étincelles et fumées blanches, lorsqu'on les projette dans la flamme d'une bougie.

La densité de la combinaison Sn^2Fe est de 7,446 (2).

Note sur le bichlorure d'étain considéré comme un dissolvant, par M. GÉRARDIN (3).

Les propriétés dissolvantes de ce chlorure présentent de grandes analogies avec celles du sulfure de carbone. Il dissout les mêmes corps, mais dans de plus faibles proportions.

A la température de son ébullition, il dissout des quantités considérables de soufre octaédrique, d'iode et de phosphore ordinaire; les deux premiers corps se déposent en cristaux.

Le phosphore rouge y est insoluble.

Le bichlorure d'étain dissout le brome et le sulfure de carbone en toutes proportions.

Action du perchlorure d'antimoine sur le sulfure de carbone, par M. A. W. HOFMANN (4).

Lorsqu'on a besoin de préparer de petites quantités de chlorure de carbone, au lieu d'employer le procédé de M. Kolbe, qui consiste,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 233. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Août 1860.

(2) Dans leur travail sur un nouveau mode de production d'un certain nombre d'espèces chimiques et minéralogiques (*Comptes rendus*, T. XLVI, p. 768), MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Caron ont signalé la formation d'un alliage cristallisé de fer et d'étain renfermant équivalents égaux de ces deux métaux. Il paraît donc exister plusieurs alliages cristallisés de fer et d'étain en proportions définies et présentant des caractères très-semblables. C. F.

(3) *Comptes rendus*, T. LI, p. 1097. Décembre 1860.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 266. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Septembre 1860.

Digitized by Google

comme on sait, à faire agir au rouge le chlore sur le sulfure de carbone, on peut faire réagir le perchlorure d'antimoine sur le même corps.

Après qu'on a mélangé les deux liquides, il se produit une vive réaction, accompagnée d'une ébullition passagère; il se sépare bientôt des cristaux de protochlorure d'antimoine et des cristaux de soufre. Le liquide qu'on en décante consiste principalement en chlorure de carbone mélangé de sulfure de carbone et d'une petite quantité de chlorure de soufre.

$$CS^2 + 2SbCl^5 = CCl^4 + 2SbCl^3 + 2S \text{ (1)}.$$

On obtient une beaucoup plus grande quantité de chlorure de carbone en mélangeant le perchlorure d'antimoine avec un grand excès de sulfure de carbone, et en faisant passer un courant de chlore dans le liquide maintenu en ébullition. On purifie le produit d'abord par distillation, en recueillant les parties passant au-dessous de 100°, puis par un traitement à la potasse bouillante.

Le chlorure de carbone ainsi préparé bout à 77°.

Le perchlorure d'antimoine peut être employé aussi très-avantageusement pour la préparation de la liqueur des Hollandais. Il suffit de diriger un courant de gaz oléfiant et un courant de chlore dans du perchlorure d'antimoine bouillant, pour obtenir en peu de temps des quantités considérables de ce corps.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Analyse d'un hydrocarbonate de magnésie de Sasbach (Kaiserstuhl), par M. P. MEYER (2).

Masses terreuses réniformes, plus ou moins denses, remplissant des cavités de dimensions variables à Sasbach, près du Kaiserstuhl (grand-duché de Bade).

Moyenne de plusieurs analyses, déduction faite de la gangue :

Chaux	2,47
Magnésie	47,69
Acide carbonique	45,27
Eau	4,57
	100,000

(1) C = 12; H = 1; O = 16.

(2) *Annalen der Chemie nnd Pharmacie*, T. CXV, p. 129. [Nouv. sér., T. XXXIX. Août 1860.

Digitized by Google

Ces analyses peuvent être exprimées par la formule :

$$2\left(\begin{matrix}C^2O^2\\Mg^2\end{matrix}\right\}O^4\right) + \begin{matrix}Mg\\H\end{matrix}\Big\}O^2,$$

en admettant qu'une petite quantité de magnésie soit remplacée par de la chaux.

Analyses de pétrosilex, de diorite, de saussurite et de smaragdite, par M. F. STERRY-HUNT (1).

De ses analyses, l'auteur conclut que l'euphotide proprement dite diffère des dolérites pyroxéniques, composées de pyroxène et d'un feldspath (andésine, labradorite ou anorthite).

L'euphotide du mont Rose renferme comme élément principal de la saussurite, dans laquelle est engagée la smaragdite, en même temps que plusieurs autres minéraux.

La saussurite de Stromeyer et de M. Delesse est du feldspath. Celle de Boulanger, provenant du mont Genèvre, offre la composition et la densité de la wernerite. Celle d'Orezza possède également la composition de la wernerite, mais une densité différente. La saussurite de Thomson est un pétrosilex.

Certaines roches qui se présentent en couches dans les schistes cristallisés du Canada, accompagnées d'ophiolites, et qui renferment un grenat blanc semblable à la saussurite, de la serpentine, de l'amphibole et un minéral feldspathique, se rapprochent beaucoup de l'euphotide du mont Rose.

Analyses : 1. *Saussurite* compacte, blanche ou d'un blanc verdâtre, translucide. Dureté 7; densité 3,365.

D'après sa composition, ainsi que d'après les caractères précédents, la saussurite se rapporte à la zoïsite.

2. *Smaragdite* vert émeraude; clivages du pyroxène. Dureté 5,5; densité 3,10-3,12. Sa composition est aussi celle d'un pyroxène.

3. *Diorite* grenue d'Orford (Canada), d'un vert jaunâtre à cassure subconchoïdale. Densité 2,71-2,76; dureté 6.

4. *Pétrosilex* en grandes couches à Orford, compacte, translucide, gris verdâtre, à l'éclat cireux. Dureté 6; densité 2,635-2,639.

5. *Pétrosilex* finement grenu de Saint-Henri, coupant les couches du calcaire silurien.

(1) *Silliman's American Journal of Science*, T. XXVII, p. 336. N° 81. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 393. 1860. N°s 13 et 14.

Digitized by Google

	I.	Oxygène.		II.	III.	IV.	V.
Silice.....	43,59	23,25	1	54,30	63,40	78,40	71,40
Alumine.....	27,72	13,95	1,93	4,54	12,70	11,81	13,60
Peroxyde de fer.	2,61	0,78		»	»	»	»
Sesquioxyde de chrome.....	»	»		0,61	»	»	»
Chaux.....	19,71	5,63	3,05	13,72	7,50	0,84	0,84
Magnésie.....	2,98	1,19		19,01	3,37	0,77	2,40
Potasse.....	»	»		»	0,13	1,93	2,37
Soude.....	3,08	0,80		2,80	7,95	4,42	3,31
Protoxyde de fer.	»	»		3,87	4,23	0,72	3,24
Perte au feu....	0,35	»		0,30	0,40	0,90	2,50
	100,04			99,15	99,68	99,79	99,66

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur la détermination de l'acide phosphorique dans les substances naturelles complexes, et particulièrement dans celles qui contiennent du fer, par **M. G. CHANCEL** (1).

L'auteur prémunit les chimistes qui voudraient faire usage du procédé de dosage de l'acide phosphorique par le phosphate de bismuth contre une cause d'erreur à laquelle donnerait lieu le fer, si ce métal était tenu en dissolution à l'état de sesquioxyde.

Il suffit de réduire le fer au minimum d'oxydation pour rendre au procédé toute sa généralité. Voici l'indication sommaire de la marche à suivre :

1° Traiter à chaud la substance pesée par un excès d'acide nitrique concentré pour transformer, s'il y a lieu, les acides métaphosphorique ou pyrophosphorique en acide phosphorique tribasique.

2° Eliminer de la solution étendue, d'abord l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, puis le chlore par le nitrate d'argent.

3° Pour réduire le fer au minimum, faire passer jusqu'à refus un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide ; la réduction du fer est toujours complète dans ces circonstances. Déplacer l'excès d'hydrogène sulfuré par un courant de gaz carbonique.

4° Ajouter au liquide filtré un excès de nitrate acide de bismuth et peser le précipité après l'avoir recueilli sur un filtre et l'avoir lavé et calciné.

5° Traiter de nouveau le liquide filtré par l'hydrogène sulfuré pour

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 883. Décembre 1860.

Digitized by Google

en éliminer l'excès de bismuth; déterminer ensuite les bases par le procédé ordinaire.

Pour préparer d'une manière avantageuse le nitrate acide de bismuth, on dissout 68gr,45 de nitrate neutre cristallisé dans une quantité d'acide nitrique représentant 68gr,5 d'acide nitrique anhydre, et on ajoute ensuite assez d'eau pour que la solution occupe exactement le volume d'un litre. Chaque centimètre cube de réactif ainsi préparé précipitera 1 centigramme d'acide phosphorique.

Sur le pouvoir de saturation de l'acide phosphorique dans quelques solutions, par **M. A. MUELLER** (1).

Se proposant d'abréger les analyses des phosphates employés dans l'agriculture, l'auteur a cherché à déterminer le pouvoir de saturation de l'acide phosphorique pour la chaux, la baryte et la magnésie, dans des solutions alcalines.

Pour cela, une solution titrée de phosphate de soude pur était introduite dans des flacons bien bouchés, et mélangée avec un excès d'une solution également titrée de chlorure de calcium, de chlorure de barium, ou de sulfate de magnésie. Ces mélanges ont été rendus alcalins au moyen du saccharate de chaux, de la soude caustique, ou du sel ammoniac additionné de soude caustique. On connaissait le titre de ces diverses liqueurs alcalines, et on déterminait celui du mélange; en retranchant du premier celui que l'on trouvait pour le mélange, on avait la quantité d'alcali disparue dans la réaction (en occasionnant la formation de phosphates terreux basiques). Ainsi le phosphate de soude neutralise une certaine quantité d'alcali libre, en présence de sels terreux. L'auteur fait connnaître quelques expériences à cet égard.

Les précipités obtenus sont loin de présenter une composition constante; ils sont plus ou moins basiques, suivant l'alcalinité de la liqueur. Ceux de chaux renferment, en général, plus de trois molécules de base pour une d'acide phosphorique; ceux de baryte et de magnésie, en général, moins de trois molécules.

Il est utile de faire remarquer que ces réactions ont besoin d'un certain temps pour se terminer et pour donner le phosphate le plus basique possible, dans les circonstances où l'on s'est placé.

(1) *Kgl. Vetenskaps-Akademiens i Stokholm Foerhandlingen.* 1860. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 193. 1860. N° 12.

Digitized by Google

Dosage du brome et de l'iode, par **M. A. REIMANN** (1).

Ce n'est pas seulement l'iode qu'on peut doser par l'eau chlorée dans un mélange de chlorures, de bromures et d'iodures; le brome peut être dosé dans un pareil mélange à l'aide du même procédé. Si l'on agite une solution d'iodure de potassium, après addition de chloroforme et d'une eau chlorée titrée, on voit le chloroforme se colorer en bleu ou en rose. Cette couleur disparaît complétement lorsqu'on continue à ajouter de l'eau chlorée, et cela au moment où, pour 1 équivalent d'iodure, on a ajouté 6 équivalents de chlore. Si le mélange renferme, indépendamment de l'iodure, du bromure de potassium, une nouvelle addition d'eau de chlore amène une coloration jaune, puis orange, puis de nouveau jaune, et enfin jaune blanchâtre, quand on a employé 2 équivalents de chlore pour 1 de brome. A partir de ce moment commence une décoloration qui est complète après l'emploi de 4 nouveaux équivalents de chlore, et après la transformation du monochlorure de brome en pentachlorure.

Les équations suivantes indiquent les réactions qui se succèdent lorsqu'on décompose un mélange d'iodure et de bromure de potassium par le chlore.

$$KI + Cl^6 = KCl + ICl^5$$
$$KBr + Cl^2 = KCl + BrCl.$$

Avec un peu d'habitude, ces effets de coloration et de décoloration peuvent être mis à profit pour un dosage approximatif de l'iode et du brome, surtout dans les cas où l'on n'a que de petites quantités de ces corps à déterminer.

Sur la recherche du chrome en présence du fer, par **M. F. H. STORER** (2).

M. Storer s'est assuré que le peroxyde de plomb transforme facilement l'oxyde de chrome en acide chromique, et, d'un autre côté, que la coloration bleue qui accompagne la production de l'acide *perchromique* de M. Barreswil est la réaction qui caractérise le mieux la présence du chrome. Il a essayé l'action d'un grand nombre de corps oxydants sur les sels de chrome : le permanganate de potasse, le peroxyde de manganèse, le chlorate de potasse, etc., suroxydent l'oxyde de chrome

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 140. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Août 1860.

(2) *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, T. IV, p. 338. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 44. 1860. Nos 9 et 10.

Digitized by Google

comme le peroxyde de plomb. La présence d'un alcali n'est pas nécessaire; l'opération peut se faire très-bien dans les liqueurs acides, à l'exception de celles qui renferment de l'acide chlorhydrique, ce dernier corps exerçant, comme on sait, une action réductrice sur l'acide chromique.

De toutes ses expériences, l'auteur conclut que le procédé le plus commode et le plus sûr pour déceler la présence du chrome est le suivant : 6 à 8 centimètres cubes d'une solution étendue de bioxyde d'hydrogène (obtenue en broyant du bioxyde de barium avec une petite quantité d'eau, et introduisant peu à peu la bouillie dans de l'acide chlorhydrique étendu de 4 à 5 fois son volume d'eau) (1) sont versés dans un tube et recouverts d'une couche de 0,5 centimètres d'éther. On ajoute ensuite la liqueur, dans laquelle on soupçonne la présence du chrome, préalablement traitée par le peroxyde de plomb. On renverse le tube une ou deux fois lentement pour mélanger les liquides et favoriser la dissolution de l'acide *perchromique* dans l'éther; ce dernier se colore encore faiblement en bleu lorsqu'on emploie une solution renfermant seulement 1 partie de bichromate de potasse pour 40,000 parties d'eau.

La présence du fer n'empêche nullement la réaction de se produire. Les liqueurs renfermant du sesquioxyde de chrome sans acide chromique ne donnent pas de coloration bleue avec l'eau oxygénée.

M. Böttger ajoute au travail de M. F. Storer une note dans laquelle il indique le moyen de préparer une solution de bioxyde d'hydrogène dans l'éther, solution qui se conserve très-longtemps sans altération et qui est très-propre à servir pour la recherche de l'acide chromique. On fait brûler dans une capsule de porcelaine un fragment de sodium; on introduit par petites parcelles le bioxyde de sodium formé dans de l'acide sulfurique étendu de 24 fois son volume d'eau; on ajoute ensuite de l'éther et on agite fortement le mélange, puis on décante l'éther, et on le renferme dans un flacon sec. Le liquide déjà épuisé pouvant encore céder à l'éther du bioxyde d'hydrogène, on continue le traitement jusqu'à ce que l'éther ne soit plus coloré en bleu par une solution d'acide chromique.

Séparation du cadmium et du cuivre, par **M. A. W. HOFMANN** (2).

Le sulfure de cadmium est facilement soluble dans l'acide sulfuri-

(1) Cette solution se conserve longtemps sans altération; un morceau de bioxyde de barium, de la grosseur d'un pois, suffit pour préparer 150 centimètres cubes de la solution.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 287. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Septembre 1860.

Digitized by Google

que étendu bouillant, tandis que le sulfure de cuivre n'est pas attaqué par ce réactif. En précipitant par l'hydrogène sulfuré une liqueur renfermant 0gr,001 de cadmium pour 1 gramme de cuivre, et en faisant bouillir le précipité pendant quelques instants avec de l'acide sulfurique (1 partie d'acide concentré pour 5 parties d'eau), on obtient une liqueur limpide après filtration et donnant avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune de sulfure de cadmium. En traitant la même liqueur par un excès de cyanure de potassium et par l'hydrogène sulfuré, on n'a vu se produire qu'une coloration jaune, et après quelque temps un précipité douteux. La seconde méthode paraît donc moins sensible que la première; encore faut-il remarquer que la coloration jaune produite par l'hydrogène sulfuré, dans la liqueur additionnée de cyanure de potassium, ne suffit pas pour caractériser la présence du cadmium, et qu'elle a lieu avec du cuivre pur.

Séparation de l'arsenic et de l'antimoine, par M. A. W. HOFMANN (1).

On sait que l'un des meilleurs procédés pour séparer l'arsenic de l'antimoine consiste à faire agir l'hydrogène arsénié et l'hydrogène antimonié sur l'azotate d'argent. L'arsenic se dissout à l'état d'acide arsénieux avec réduction d'argent à l'état métallique, tandis que l'antimoine forme avec l'argent un antimoniure insoluble Ag^3Sb. Il est toujours facile de reconnaître la présence de l'acide arsénieux dans la solution, soit par l'ammoniaque en présence de l'argent, soit par l'hydrogène sulfuré lorsque tout l'argent a été précipité. Pour l'antimoine, on éprouve plus de difficulté, surtout lorsque l'arsenic domine dans le mélange. La quantité d'argent réduit est alors très-grande, et si l'on traite le précipité par l'acide chlorhydrique, une partie de l'argent se dissout toujours avec l'antimoine et masque la couleur caractéristique du sulfure lorsqu'on précipite la liqueur acide par l'hydrogène sulfuré.

On réussit à dissoudre l'antimoine seul en faisant bouillir le mélange avec de l'acide tartrique, après plusieurs lavages à l'eau bouillante pour enlever toute trace d'acide arsénieux. De cette manière, on peut facilement reconnaître 0,5 d'antimoine en présence de 99,5 d'arsenic, et de 0,5 d'arsenic en présence de 99,5 d'antimoine, même en opérant sur de très-petites quantités.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 286. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Septembre 1860.

Digitized by Google

Procédé pour préparer une liqueur d'amidon non altérable, par **M. MOHR** (1).

En ajoutant à une solution d'amidon du sel marin jusqu'à refus, on obtient un liquide qui, décanté et renfermé dans des flacons de 100 grammes environ, se conserve longtemps sans altération.

Si l'on broie de l'amidon d'abord avec quelques gouttes d'eau, puis avec une solution concentrée de chlorure de zinc, il se produit, à la température ordinaire, un véritable empois. Par l'addition d'eau, cet empois se transforme en une liqueur trouble donnant avec l'iode la réaction de l'amidon, comme l'empois préparé à chaud et filtré, et pouvant servir aussi bien que ce dernier dans la plupart des cas. En filtrant la liqueur, après précipitation du zinc par le carbonate de soude, on obtient une solution limpide d'amidon, agissant fortement sur l'iode.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur la préparation de l'iodure d'éthyle, par **M. A. W. HOFMANN** (2).

La méthode ordinaire de préparation de l'iodure d'éthyle peut être perfectionnée de la manière suivante : Le phosphore est placé dans une cornue avec le quart de l'alcool et chauffé au bain-marie. Les trois autres quarts de l'alcool sont saturés d'iode et la solution introduite peu à peu dans la cornue. La réaction se produit immédiatement, et il distille un mélange d'iodure d'éthyle et d'alcool qui sert à dissoudre le reste de l'iode et à achever ainsi l'opération.

Les proportions les plus avantageuses sont : 100 parties d'iode pour 70 d'alcool et 5 parties de phosphore.

Ce procédé s'applique très-bien à la préparation de l'iodure de méthyle et de l'iodure d'amyle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 211. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Août 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, ,p.273 [Nouv. sér., T. XXXIX.] Septembre 1860.

Digitized by Google

Sur l'oxyde de sesquistannéthyle (méthstannéthyle) (1) et sur ses combinaisons, par **M. P. KULMITZ** (2).

L'auteur a préparé le sesquistannéthyle à l'aide du procédé indiqué par M. Löwig (3). Après avoir obtenu l'hydrate d'oxyde de sesquistannéthyle, mélangé avec ce qu'il regarde comme l'hydrate d'oxyde du radical $Sn^4(C^4H^5)^5$ (éthstannéthyle), il a transformé cet hydrate en sulfate et purifié par cristallisation le sulfate de sesquistannéthyle. C'est au moyen de ce sel qu'il a préparé les diverses combinaisons décrites dans ce mémoire.

Sesquistannéthyle $[Sn^2(C^4H^5)^3,Sn^2(C^4H^5)^3]$. Ce corps se produit par l'action de l'alliage d'étain et de sodium sur l'iodure d'éthyle ; il constitue à peu près seul les dernières portions obtenues dans la précipitation fractionnée par l'eau, de la solution alcoolique des radicaux stannéthyliques. C'est une huile limpide, pesante, visqueuse, possédant une odeur de fruits pourris et se comportant comme un agent réducteur énergique. Il ozonise l'oxygène. Ce corps n'a pas été analysé, pas plus que le suivant, *l'oxyde de sesquistannéthyle*

$$[Sn^2(C^4H^5)^3O,Sn^2(C^4H^5)^3O],$$

qui se produit par l'oxydation directe du sesquistannéthyle, sous l'influence de l'air atmosphérique sec.

L'*hydrate d'oxyde de sesquistannéthyle* a été obtenu en précipitant le sulfate par l'hydrate de baryte, dans une liqueur alcoolique étendue. Pour plus de détails sur ce corps et sur plusieurs autres combinaisons du sesquistannéthyle, nous renvoyons le lecteur à notre extrait du mémoire de M. Cahours sur les radicaux organométalliques (4).

Le *chlorure de sesquistannéthyle* peut être préparé à l'aide du sulfate de sesquistannéthyle et du chlorure de barium, et le *bromure*, par l'action de l'acide bromhydrique sur l'hydrate d'oxyde de sesquistannéthyle. Quant à l'*iodure*, l'auteur l'a préparé soit en faisant agir l'iodure

(1) L'auteur adopte pour les stannéthyles la nomenclature proposée par M. Löwig (stannéthyle SnE, méthylène-stannéthyle Sn^2E^2, acéstannéthyle Sn^3E^3, élaylstannéthyle Sn^4E^4, éthstannéthyle Sn^4E^5, méthstannéthyle Sn^2E^3). Cette nomenclature nous paraît peu convenable, et nous devons faire observer en outre que les chimistes qui se sont occupés de ce sujet depuis M. Löwig n'ont rencontré, parmi tous les corps décrits par cet auteur, que le stannéthyle SnE et le sesquistannéthyle Sn^2E^3, qui fait l'objet du présent mémoire. D'un autre côté, le distannéthyle SnE^2 n'a pas été décrit par M. Löwig. A. W.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 60. 1860. Nos 9 et 10.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XXXVII, p. 343.

(4) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 167.

Digitized by Google

de potassium sur le sulfate de sesquistannéthyle, soit en traitant la solution alcoolique d'oxyde de sesquistannéthyle par l'iode ou par l'acide iodhydrique, l'éther et l'eau.

L'iodure de sesquistannéthyle constitue un liquide très-mobile, limpide, très-réfringent, d'une odeur fortement irritante. Il bout entre 180 et 200° (1). Densité, 1,850.

Sulfure de sesquistannéthyle. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus dans la moitié d'une solution alcoolique d'oxyde de sesquistannéthyle; on chasse par évaporation l'excès d'hydrogène sulfuré et on ajoute la seconde moitié de la solution. Au bout de 24 heures, il se dépose une huile pesante renfermant une quantité de soufre qui correspond à la formule $[Sn^2(C^4H^5)^3S,Sn^2(C^4H^5)^3S]$.

En saturant par l'hydrogène sulfuré une solution alcoolique d'oxyde de sesquistannéthyle, on a vu se former une masse cristalline renfermant probablement le sulfhydrate ou un sulfure supérieur de sesquistannéthyle. La liqueur décantée a laissé déposer des cristaux d'une odeur repoussante analogue à celle du mercaptan.

Carbonate de sesquistannéthyle. $2[Sn^2(C^4H^5)^3O],C^2O^4$. Dans l'évaporation lente à l'air de la solution alcoolique d'hydrate d'oxyde de sesquistannéthyle, on voit se former de petits cristaux brillants qui ne sont autre chose que du carbonate de la base. On obtient plus facilement le même sel par double décomposition à l'aide du sulfate d'oxyde de sesquistannéthyle et du carbonate d'ammoniaque, sous forme d'une poudre blanche, qui cristallise dans l'éther en prismes obliques.

Le *phosphate de sesquistannéthyle* a été obtenu par l'action de l'acide phosphorique sur le sel précédent. C'est une poudre cristalline soluble dans l'alcool étendu et renfermant $[2HO,Sn^2(C^4H^5)^3O,PO^5]$.

L'*arséniate* se prépare de même et offre une composition analogue, $2HO,Sn^2(C^4H^5)^3O,AsO^5$.

L'*iodate* et le *bromate* se déposent en petits cristaux lorsqu'on prépare l'iodure ou le bromure par l'action de l'iode ou du brome sur l'oxyde de sesquistannéthyle.

Le chlorure de sesquistannéthyle forme avec le chlorure de platine deux combinaisons. La première, en beaux cristaux d'un rouge foncé, a pour formule $Sn^2(C^4H^5)^3Cl,2PtCl^2$. La solution, de laquelle s'étaient déposés ces cristaux, en a abandonné ensuite d'autres jaunes, octaédriques, nettement terminés, d'une odeur désagréable, et qui renferment $Sn^2(C^4H^5)^3Cl,PtCl^2$.

(1) D'après M. Cahours, l'iodure de sesquistannéthyle bout entre 230 et 235°.

Digitized by Google

Le chlorure de sesquistannéthyle paraît aussi se combiner avec le chlorure d'or et avec le bichlorure de mercure.

L'auteur a préparé encore le *formiate*, l'*acétate*, le *butyrate*, l'*oxalate*, le *tartrate* de sesquistannéthyle. Ce dernier sel, obtenu par l'action de l'acide tartrique sur le carbonate de sesquistannéthyle, renferme $2[Sn^2(C^4H^5)^3O],C^8H^4O^{10} + 2Aq$. Il cristallise en cubes.

Les eaux mères abandonnent des cristaux rhombiques de tartrate acide, $HO,Sn^2(C^4H^5)^3O,C^8H^4O^{10} + 2Aq$, assez solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool étendu.

Le *benzoate* constitue des prismes limpides, difficilement solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool étendu, fondant à 80°, et renfermant $Sn^2(C^4H^5)^3O,C^{14}H^5O^3$.

Le *cyanate*, $Sn^2(C^4H^5)^3O,C^2AzO$, a été préparé par l'action du cyanate d'argent sur la solution d'iodure de sesquistannéthyle dans l'alcool absolu. Il se présente sous forme de petits cristaux groupés, d'un éclat soyeux, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther, se décomposant à l'air en carbonate.

Sesquistannéthylurée. L'action de l'ammoniaque sur la solution alcoolique de cyanate de sesquistannéthyle fournit des cristaux que l'on peut regarder comme de l'urée dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par le radical sesquistannéthyle.

Ces cristaux renferment $Az^2H^3[Sn^2(C^4H^5)^3]C^2O^2$. Ils se comportent d'une manière très-analogue à la méthylurée. Leur solution alcoolique, traitée par l'acide oxalique, donne des cristaux prismatiques limpides.

En enfermant dans un tube scellé, et en chauffant au bain-marie une solution alcoolique d'iodure de sesquistannéthyle saturée d'ammoniaque, l'auteur a vu se produire des cristaux aciculaires, solubles dans l'alcool étendu et qu'il suppose être l'*iodure de sesquistannéthylammonium*, $Az[Sn^2(C^4H^5)^3H^3],I$.

Décomposition des éthers par les alcalis anhydres, par **MM. M. BERTHELOT et A. DE FLEURIEU** (1).

Les expériences de MM. Berthelot et de Fleurieu ont porté sur les éthers benzoïque, stéarique, acétique, formique et oxalique.

Éther benzoïque. — 4 grammes de cet éther et 6 grammes de baryte anhydre ont été introduits dans un tube bien sec. On a fermé le tube à la lampe et on l'a maintenu entre 150° et 180° pendant 5 heures. Au bout de ce temps l'éther benzoïque avait disparu, aucun gaz n'a-

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 1020. Décembre 1860.

Digitized by Google

vait pris naissance. Le contenu du tube chauffé au bain-marie ne donne pas lieu à un dégagement d'éther ordinaire ou d'une autre matière volatile. On a versé de l'eau dans le tube et on a distillé; on a obtenu ainsi 1gr,1 d'alcool, c'est-à-dire à peu près la quantité théorique, et du benzoate de baryte parfaitement pur.

$$\underset{\text{Éther benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + 2BaO = \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^5BaO^4} + \underset{\text{Alcoolate.}}{C^4H^5BaO^2}$$

Éther stéarique. — On a opéré de la même façon. En maintenant les produits pendant 30 heures vers 200°, on réussit à décomposer nettement l'éther stéarique sans formation de produits secondaires.

Éther acétique. — L'éther acétique et la chaux fournissent les mêmes résultats à la température de 250°.

Si l'on opère en présence de l'alcool rigoureusement anhydre, les produits sont encore identiques.

Éthers formique, oxalique. — La décomposition est la même, mais un peu moins nette, parce qu'il se forme en même temps quelques traces de gaz et de produits secondaires.

En résumé, l'action des alcalis anhydres sur les éthers composés est comparable à celle des alcalis hydratés. Toutefois on n'obtient pas l'alcool à l'état libre, parce que les matières employées renferment seulement une partie de ses éléments; mais cette partie demeure engagée en combinaison avec la baryte, en formant un composé fixe solide, insoluble dans l'éther, et dans des proportions telles que la simple addition de l'eau donne lieu à l'apparition immédiate de l'alcool.

Transformation moléculaire de l'éthylène bromé, par M. A. W. HOFMANN (1).

Une certaine quantité d'éthylène monobromé renfermée dans un tube scellé s'est transformée en une masse blanche amorphe, ayant l'apparence de la porcelaine, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on a chauffé ce corps, il s'est charbonné avec un violent dégagement d'acide bromhydrique. L'analyse a montré qu'il possède la même composition centésimale que l'éthylène bromé, et que ce dernier corps n'a par conséquent éprouvé qu'une transformation moléculaire. Cette transformation s'est produite sur plusieurs échantillons d'éthylène bromé, sans qu'on soit parvenu à la provoquer à volonté.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 271. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Septembre 1860.

Digitized by Google

L'auteur pense que cette tendance à une transformation moléculaire pourrait faire rapprocher l'éthylène bromé de l'aldéhyde.

M. Regnault a signalé des phénomènes analogues pour l'éthylène bichloré (1).

Sur la déliquescence de l'acétate de soude anhydre et sur ses solutions sursaturées, par **M. C. S. REISCHAUER** (2).

L'acétate de soude cristallisé perd complétement ses 6 équivalents d'eau, dans l'air sec, à la température ordinaire, de sorte qu'on peut ensuite le fondre sans nouvelle perte de poids. Toutefois l'acétate fondu et l'acétate simplement desséché se comportent d'une manière différente vis-à-vis de l'humidité atmosphérique. En effet, le premier est déliquescent et peut attirer jusqu'à 14 équivalents d'eau dans une atmosphère moyennement saturée d'humidité; il forme alors un liquide assez mobile. Le sel non fondu absorbe seulement, sans changer beaucoup d'aspect, les 6 équivalents d'eau qu'il a perdus.

Le liquide formé par la déliquescence du sel fondu forme une solution sursaturée, qui cristallise, avec un vif dégagement de chaleur, lorsqu'on lui communique un ébranlement avec un corps dur. Après la cristallisation, cette solution perd à l'air l'excès d'eau qu'elle avait absorbé au delà de 6 équivalents.

De petits fragments d'acétate fondu, ou chauffé pendant quelque temps à 100°, de même que des fragments d'autres sels, projetés dans la solution sursaturée, ne provoquent pas la cristallisation, tandis que la moindre parcelle d'acétate desséché ou cristallisé, mais non fondu, la détermine immédiatement.

L'acétate non fondu n'est pas susceptible de former des solutions sursaturées, à moins qu'on ne le chauffe à 100°, avec la quantité nécessaire d'eau.

Peut-être les solutions sursaturées sont-elles simplement des dissolutions du sel anhydre $C^4H^3NaO^4$.

Sur l'azobenzide et sur la benzidine, par **M. P. W. HOFMANN** (3).

Les recherches de Laurent et Gerhardt sur les combinaisons nitrées de l'azobenzide ont déjà démontré que la formule de ce corps doit

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LXIX, p. 151.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 116. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 362. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Septembre 1860.

Digitized by Google

être doublée et écrite $C^{12}H^{10}Az^2$, et que par suite celle de la benzidine devient $C^{12}H^{12}Az^2$ (1).

L'auteur s'est proposé d'apporter quelques preuves expérimentales nouvelles en faveur de cette opinion.

Il en a trouvé une première dans la densité de vapeur de l'azobenzide, qui est telle (6,50) que la formule $C^{12}H^{10}Az^2$ répond à 2 volumes de vapeur (H^2O = 2 volumes). L'azobenzide bout à 293° et non à 193°, comme on l'indique généralement par erreur.

La benzidine se comporte comme une diamine diacide bien caractérisée. En présence de l'alcool, elle est rapidement attaquée par l'iodure d'éthyle, et la réaction est terminée au bout de 2 heures de digestion à 100° dans un tube scellé. En évaporant la solution, on obtient un iodure cristallin $C^{12}H^{12}(C^2H^5)^2Az^2I^2$.

La solution de ce sel donne, avec l'ammoniaque, un précipité cristallin qui n'est autre chose que la *diéthylbenzidine*.

Cette base forme avec les acides des sels bien cristallisés. Avec le chlorure de platine, elle fournit un chloroplatinate

$$C^{16}H^{22}Az^2Cl^2,\ 2PtCl^2.$$

Elle fond à 65°.

La diéthylbenzidine, traitée à son tour par l'iodure d'éthyle, se transforme en un iodure en belles tables quadrangulaires, dont l'ammoniaque sépare la *tétréthylbenzidine*, susceptible d'être obtenue en beaux cristaux. Cette base fond à 85°; elle se combine avec les acides en formant des sels bien cristallisés. Avec le chlorure de platine, elle donne la combinaison

$$C^{20}H^{30}Az^2Cl^2,\ 2PtCl^2.$$

L'iodure d'éthyle ne réagit plus que très-lentement sur la tétréthylbenzidine; l'iodure de méthyle, au contraire, s'y combine assez rapidement et forme avec elle le composé

$$C^{12}H^8(C^2H^5)^4\ (CH^3)^2Az^2I^2.$$

difficilement soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en longues et belles aiguilles.

L'ammoniaque ne précipite pas la solution de ce sel; mais cette solution fournit avec l'oxyde d'argent une liqueur très-alcaline présentant tous les caractères des oxydes d'ammoniums composés ayant atteint leur limite de substitution. Les sels que cette base forme avec les acides sont magnifiques. Le chloroplatinate renferme :

$$C^{22}H^{34}Az^2Cl^2,\ 2PtCl^2.$$

(1) C = 12; H = 1; O = 16.

Digitized by Google

D'après ces faits, la benzidine paraît être une diamine primaire renfermant le radical bibasique $C^{12}H^8$, et sa formule rationnelle doit être écrite :

$$\left.\begin{matrix}(C^{12}H^8)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2.$$

Note préalable sur quelques dérivés nouveaux du chlorure phénylsulfureux, par **M. H. KOLBE** (1).

On sait que l'hydrogène naissant transforme le cyanure de benzoyle en essence d'amandes amères. Dans les mêmes circonstances, le chlorure phénylsulfureux ne fournit pas un corps analogue aux aldéhydes, mais du *sulfhydrate de sulfure de phényle* $C^{12}H^5S,HS$, liquide incolore, très-volatil, insoluble dans l'eau, d'une odeur repoussante qui rappelle celle du mercaptan. Ce corps se combine énergiquement avec l'oxyde de mercure. L'action du perchlorure de phosphore sur le nouveau composé donne naissance à du chlorosulfure de phosphore et à un chlorure d'une odeur analogue à celle du chlorure de toluényle ; c'est probablement le chlorure de benzyle $C^{12}H^5Cl$. M. Vogt s'occupe, sous la direction de M. Kolbe, à transformer ce chlorure en hydrate d'oxyde, espérant obtenir ainsi un véritable homologue de l'alcool benzoïque, isomérique avec l'acide phénique.

Par l'action du chlorure de benzoyle sur le zinc-éthyle, l'auteur a obtenu un corps possédant l'odeur et le point d'ébullition de l'éther benzoïque, mais dont la composition est représentée par la formule $C^{18}H^{10}O^2$, et qui doit par suite être considéré comme une acétone mixte.

Le chlorure de sulfophényle $(C^{12}H^5)[S^2O^4],Cl$ se combine avec le zinc-éthyle et forme un corps blanc qui paraît être une combinaison de chlorure de zinc avec le corps $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5 \\ C^4H^5\end{matrix}\right\}S^2O^4$ que l'auteur espérait obtenir dans cette réaction. Cette combinaison se dissout facilement dans les acides étendus ; les solutions concentrées laissent cristalliser par le refroidissement de larges prismes blancs dont la composition répond à la formule $C^{12}H^6S^2O^4$ et que M. Kolbe considère comme une aldéhyde. Ce corps jouit de propriétés acides et échange facilement un atome d'hydrogène contre un atome de métal.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 352. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Septembre 1860.

Digitized by Google

Action de l'acide nitreux sur la nitrophénylène-diamine,
par **M. A. W. HOFMANN** (1).

La dinitrophénylamine, lorsqu'on la fait bouillir avec du sulfure d'ammonium, donne, ainsi que l'a montré M. Gottlieb, une base très-remarquable cristallisant en aiguilles rouge cramoisi. On a désigné cette base sous le nom de *nitrazophénylamine* : le nom de *nitrophénylène-diamine* paraît plus convenable à M. Hofmann, par des raisons qui seront développées ci-après.

Si, nous fondant sur de nombreuses analogies entre les radicaux phényle et éthyle, nous supposons que le premier, en perdant 1 atome d'hydrogène, peut se transformer en un groupe diatomique phénylène correspondant à l'éthylène, une telle supposition nous conduit à admettre l'existence de bases phényléniques analogues aux bases éthyléniques.

Éthylamine..... $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az.$ Éthylène-diamine... $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$

Phénylamine..... $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az.$ Phénylène-diamine.. $\left.\begin{matrix}(C^6H^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$

Le semibenzidam de M. Zinin possède la composition de la phénylène-diamine. On sait que le semibenzidam, que d'autres chimistes nomment azophénylamine, a été obtenu en épuisant la réaction du sulfure d'ammonium sur la dinitrobenzine. Ce corps ne possède que des propriétés très-peu accentuées, et il paraît difficile de supposer qu'il offre vis-à-vis de la phénylamine, dont les propriétés sont si nettes, les mêmes relations que l'éthylène-diamine vis-à-vis l'éthylamine. Il semble bien plus probable qu'une telle relation existe entre la phénylamine et la base cramoisie de M. Gottlieb, dans laquelle les caractères si prononcés de la phénylamine ne sont point effacés, malgré l'introduction d'un groupe nitreux. Les formules suivantes exprimeraient ces relations :

Phénylamine (aniline)..... $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$

Phénylène-diamine..... $\left.\begin{matrix}(C^6H^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$

Nitrophénylène-diamine. $\left.\begin{matrix}(C^6[H^3,AzO^2])''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 249. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Et *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIII, p. 51. Avril 1860.

Digitized by Google

Pour soumettre cette dernière formule à une vérification expérimentale, M. Hofmann a eu recours à la belle réaction récemment découverte par M. P. Griess (1), et à l'aide de laquelle ce chimiste a réussi à substituer l'azote à l'hydrogène. En effet, si la base de M. Gottlieb renferme encore 4 atomes d'hydrogène typique de la molécule diammoniacale, on doit pouvoir remplacer ces 4 atomes d'hydrogène par d'autres éléments en quantités équivalentes. L'expérience a prouvé qu'il en est ainsi. 3 atomes d'hydrogène ont été remplacés par 1 atome d'azote triatomique, et le quatrième par 1 atome de métal. Voici comment l'auteur a effectué ces substitutions :

Lorsque dans une solution moyennement concentrée du nitrate de la base de M. Gottlieb on dirige un courant d'acide nitreux, la liqueur s'échauffe et laisse déposer par le refroidissement des aiguilles incolores et brillantes, dont la purification n'offre aucune difficulté. Il suffit de faire cristalliser le nouveau corps plusieurs fois dans l'eau, dans laquelle il se dissout plus facilement à l'ébullition qu'à froid. Les cristaux ainsi obtenus constituent de longues aiguilles incolores souvent feutrées, et qui à 100° prennent facilement une légère teinte jaune. Ils se dissolvent dans l'alcool et dans l'éther. Ils possèdent une réaction franchement acide et se dissolvent facilement à une douce chaleur dans la potasse et dans l'ammoniaque, mais sans abolir la réaction alcaline de ces bases. Les carbonates alcalins les dissolvent sans perdre leur acide carbonique. Le nouvel acide fond à 211° et se sublime à une température un peu plus élevée en cristaux prismatiques en se décomposant partiellement.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^6H^4Az^4O^2.$$

Lorsqu'on mélange sa solution ammoniacale concentrée avec du nitrate d'argent, il se forme un précipité blanc amorphe d'un sel d'argent qui renferme $C^6[H^3Ag]Az^4O^2$.

Le sel de potasse $C^6[H^3K]Az^4O^2$ cristallise en prismes aplatis assez régulièrement formés. On l'obtient en saturant la solution de l'acide à chaud par de la potasse moyennement concentrée.

L'analyse de la nouvelle combinaison montre que, sous l'influence de l'acide nitreux, 1 atome d'azote s'est substitué à 3 atomes d'hydrogène de la nitrophénylène-diamine :

$$\underset{\text{Nitrophénylène-diamine.}}{C^6H^7Az^3O^2} + HAzO^2 = 2H^2O + \underset{\text{Nouvel acide.}}{C^6[H^4Az]Az^3O^2}.$$

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, T. XLIX, p. 900, et *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 338.

Digitized by Google

Les formules suivantes rendent compte des métamorphoses que subit la base rouge et qui justifient le nom de nitrophénylène-diamine qui lui a été imposé par l'auteur :

Nitrophénylène-diamine. $\left.\begin{matrix}(C^6[H^3,AzO^2]'')\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$

Nouvel acide..... $\left.\begin{matrix}(C^6[H^3,AzO^2]'')\\ Az'''\\ H\end{matrix}\right\}Az^2$

Sel d'argent..... $\left.\begin{matrix}(C^6[H^3,AzO^2])''\\ Az'''\\ Ag\end{matrix}\right\}Az^2.$

Si cette interprétation des réactions précédentes est exacte, il sera permis d'envisager la réaction découverte par M. Griess comme un moyen nouveau et précieux d'éprouver le degré de substitution des corps dérivés de l'ammoniaque.

Le nouvel acide offre d'ailleurs une stabilité remarquable ; on peut le faire bouillir avec de la potasse ou avec de l'acide chlorhydrique sans le décomposer. Même l'acide nitreux, dirigé dans la solution aqueuse ou alcoolique, est sans action sur lui.

Une circonstance digne de remarque, c'est que la nitrophénylène-diamine, quoique dérivant de 2 molécules d'ammoniaque, ne se combine qu'à 1 équivalent d'acide : elle est monacide, quoique diatomique. Il semblerait que l'introduction du groupe nitré dans la molécule diammoniacale en ait réduit d'un degré la diacidité primitive, de même que l'introduction du groupe nitré dans la phénylamine émousse les propriétés basiques de celle-ci. On sait que la nitrophénylamine n'est qu'une base très-faible et que la dinitrophénylamine est complétement indifférente. La phénylène-diamine elle-même serait probablement diacide. Il est d'autant plus permis de le supposer que dans la série naphtylique on connaît une diamine capable de saturer 2 équivalents d'acide. En effet la naphtylamine $\left.\begin{matrix}C^{10}H^7\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$ est monacide, tandis que la naphtylène-diamine $\left.\begin{matrix}(C^{10}H^6)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$ est diacide.

Action de l'acide hypoazotique sur l'isatine,
par M. A. W. HOFMANN (1).

Dans l'espoir d'obtenir l'acide naphtalique anhydre par le rempla-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 279. [NOUV. SÉR., T. XXIX.] Septembre 1860.

Digitized by Google

cement de AzH par O dans l'isatine, M. Hofmann a fait arriver au contact de ce dernier corps, finement pulvérisé et tenu en suspension dans 10 à 20 fois son poids d'eau, des vapeurs hypoazotiques produites à l'aide de l'acide arsénieux et de l'acide azotique.

En évaporant la solution obtenue après addition de beaucoup d'eau, ou après avoir neutralisé l'acide azotique résultant de l'action de l'eau sur les vapeurs hypoazotiques, soit à l'aide d'un alcali après l'opération, soit à l'aide de fragments de marbre au moment même de la réaction, on n'a obtenu autre chose que des cristaux d'acide nitrosalicylique $C^7[H^5,AzO^2)]O^3$. Si l'on n'étend pas la liqueur d'eau, ou si l'on ne neutralise pas l'acide azotique avant l'opération, l'isatine est transformée en acide trinitrophénique.

Notice préalable sur les produits d'oxydation des graisses et de l'acide sébacique, par **M. A. E. ARPPE** (1).

L'examen des produits d'oxydation de l'acide oléique conduit M. Arppe à rejeter l'existence des acides azélaïque, adipique, lipique, lépargylique décrits par Laurent et par M. Wirz (2). Selon lui, tous ces corps ne seraient que des mélanges.

Des produits d'oxydation de l'acide oléique, l'auteur a séparé d'abord l'acide subérique; ce dernier acide, traité lui-même par l'éther après fusion et pulvérisation, a laissé un résidu insoluble cristallisant dans l'eau en longues aiguilles et en lames fusibles à 145°, et volatiles à une température plus élevée. On n'avait jamais obtenu l'acide subérique sous cette forme.

Les eaux mères ont abandonné une nouvelle cristallisation grenue, qui, lavée à l'eau froide, dissoute dans l'alcool et précipitée de sa solution alcoolique, puis traitée par l'eau tiède, s'est séparée en une huile insoluble et en une solution; cette dernière a fourni des cristaux fusibles à 103°, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ces cristaux paraissent être l'acide azélaïque de MM. Laurent et Wirz. Les eaux de lavage des opérations précédentes ont donné de l'acide succinique, de l'acide subérique et une certaine quantité d'un acide fusible au-dessous de 90°, très-soluble dans l'eau, et se présentant sous forme d'une poudre fine.

Une troisième cristallisation de la solution principale, suivie d'un

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 143. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Août 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 257.

Digitized by Google

lavage à l'eau glacée et d'une sublimation, a fourni par un traitement convenable de l'acide succinique et un nouvel acide (x) insoluble dans l'éther, cristallisant du sein de l'eau chaude en lames assez grandes, brillantes et fragiles, fusibles à 155° et présentant une certaine analogie avec l'acide oxypyrolique précédemment décrit par M. Arppe.

Enfin les solutions éthérées préparées dans le cours de ces laborieuses recherches ont abandonné des cristaux grenus dont l'auteur a séparé de l'acide succinique, l'acide (x) fusible à 155°, un acide fusible à 90°, identique probablement avec celui dont on a parlé plus haut, et en dernier lieu un acide fusible à 135°, cristallisant dans l'eau en masse grenue, volatil et formant à chaud une huile qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. Les caractères de ce dernier acide se rapprochent beaucoup de ceux de l'acide pimélique.

M. Wirz avait énoncé la supposition que l'acide oxypyrolique de M. Arppe pourrait être identique avec l'acide pimélique. M. Arppe a reconnu que les deux variétés d'acide oxypyrolique, l'une grenue, l'autre lamelleuse, qu'il avait confondues, sont en réalité différentes, et que l'acide grenu se transforme en acide lamelleux par l'action de l'acide azotique. L'acide pimélique ne subit pas une pareille transformation. D'après l'auteur, l'acide oxypyrolique lamelleux renfermerait $C^{14}H^{12}O^{10}$, tandis que l'acide pimélique renferme $C^{14}H^{12}O^{8}$.

Sur l'extraction de l'acide quinique du vaccinier myrtille (VACCINIUM MYRTILLUS), par **MM. C. ZWENGER et SIEBERT** (1).

M. Uloth a fait voir dans un travail récent (2) que l'extrait aqueux de plusieurs plantes de la famille des éricinées fournit à la distillation sèche, outre la pyrocatéchine, un corps nouveau, l'*éricinone*, qui se transforme en chloranile par l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique. Cette circonstance et les relations de formules qui existent entre l'éricinone et l'hydroquinone ont conduit M. Zwenger à rechercher si la décomposition de l'acide quinique ne donnerait pas naissance à l'éricinone. Il a reconnu en effet, avec M. Siebert, que l'acide quinique fournit, à la distillation sèche, de l'hydroquinone ou de l'éricinone, suivant qu'il est combiné aux bases ou libre, et en outre que, parmi les produits de décomposition des quinates, du quinate de baryte en particulier, il se trouve toujours de la pyrocatéchine.

Il était naturel, après cela, de rechercher l'acide quinique dans les

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 108. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 591.

Digitized by Google

plantes de la famille des éricinées. On l'a en effet trouvé dans le vaccinier myrtille, et il s'y trouve en quantité assez considérable pour qu'on puisse l'en extraire avantageusement.

La plante fraîche, recueillie en mai, a été soumise à l'ébullition avec de l'eau de chaux; le liquide exprimé a été évaporé, puis le quinate de chaux a été précipité par l'alcool. Le précipité ayant été repris par l'eau et la liqueur acidulée par une petite quantité d'acide acétique, on a traité par l'acétate neutre de plomb, pour enlever les matières colorantes et les autres impuretés. L'excès de plomb ayant été précipité par l'hydrogène sulfuré, on a obtenu une liqueur qui a abandonné, après quelques jours, une abondante cristallisation de quinate de chaux.

Sur le myronate de potasse de la moutarde noire, par MM. H. LUDWIG et W. G. LANGE (1).

On sait, d'après les recherches de M. Bussy, que la moutarde noire ne renferme pas de l'essence de moutarde toute formée, mais que cette substance prend naissance par l'action de la myrosine et de l'eau sur un sel particulier, le *myronate de potasse*. Ces résultats ont été confirmés par les auteurs, qui ont ajouté aux faits découverts par M. Bussy quelques indications sur la composition et les dédoublements du myronate de potasse.

Pour préparer ce sel à l'état de cristaux, on commence par épuiser à deux reprises la moutarde noire par de l'alcool à 80° centésimaux, et puis à deux reprises par de l'eau froide. Le myronate de potasse est contenu dans les liqueurs aqueuses. Celles-ci sont évaporées à consistance sirupeuse, le résidu est traité à chaud par l'alcool faible. La liqueur se trouble par le refroidissement; elle est filtrée et concentrée : il s'en dépose des cristaux de myronate de potasse qu'on purifie par une seconde cristallisation.

500 grammes de moutarde noire ont donné à l'aide de ce procédé 1 gramme de myronate de potasse incolore et cristallisé; 1,500 grammes en ont donné 7gr,5 (2).

100 parties de myronate de potasse renferment :

Carbone	29,98
Hydrogène	4,91
Azote	3,97
Soufre	14,93
Oxygène	34,92
Potasse	11,29
	100,00

(1) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, III Jahrgang, 1860, Heft XVIII und XIX, p. 577.

(2) *Ibid.*, Heft XIII, p. 430.

Digitized by Google

Ces nombres répondent à la formule :

$$KO,C^{20}H^{19}AzS^{4}O^{18} \ (?).$$

Lorsqu'on traite le myronate de potasse par de la myrosine récemment préparée (extrait aqueux de moutarde blanche), il se manifeste une forte odeur d'essence de moutarde. La réaction ne donne pas lieu à un dégagement de gaz. Lorsqu'elle est terminée, si l'on soumet le liquide aqueux à la distillation, l'essence de moutarde passe avec l'eau et il reste dans la cornue un liquide laiteux et acide. Ce liquide tient du soufre en suspension. Il renferme du sulfate de potasse en solution; mais on ne retrouve dans ce sulfate que le quart de la quantité totale du soufre que renferme le myronate.

Évaporé, le liquide en question laisse un résidu qui cède à l'alcool faible du sucre fermentescible. Lorsque celui-ci est transformé en alcool et qu'on fait bouillir le liquide fermenté après l'avoir additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique, qu'on neutralise ensuite par la craie et qu'on ajoute de la levûre, une nouvelle fermentation se déclare, preuve qu'une nouvelle portion de sucre s'est formée sous l'influence de l'acide sulfurique. La quantité totale de sucre $C^{12}H^{12}O^{12}$ formé s'élève à 44,99 % du poids du myronate de potasse employé.

Le myronate soumis à la fermentation avec de la levûre de bière ne dégage point d'acide carbonique.

Dans la solution aqueuse de myronate de potasse le nitrate d'argent forme au bout de quelque temps un précipité blanc. A l'ébullition celui-ci se dissout, mais bientôt il se forme un précipité noir de sulfure d'argent et il se manifeste une forte odeur d'essence de moutarde. Cette essence se forme donc, dans ces conditions, sans l'intervention de la myrosine.

Sur un iodure neutre et incolore d'amidon, par **M. DUROY** (1).

L'auteur a obtenu cet iodure 1° en faisant bouillir jusqu'à décoloration une solution très-étendue d'iodure bleu ; mais dans ce cas l'amidon se transforme partiellement en glucose ; 2° en mettant en contact avec la levûre de bière, préalablement lavée, de l'iodure bleu soluble : le mélange étant décoloré, on l'a additionné d'eau et filtré ; l'évaporation ménagée du liquide donne l'iodure blanc que l'alcool débarrasse du glucose. Cet iodure est incolore, incristallisable, gommeux, sucré, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il reprend une couleur bleue par l'addition de l'eau chlorée ou de l'acide azotique.

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 1031. Décembre 1860.

Digitized by Google

Recherches sur la matière sucrée contenue dans les fruits acides; son origine, sa nature et ses transformations,
par **M. H. BUIGNET** (1).

M. Buignet admet que le sucre qui se forme originairement dans les fruits acides est le sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Pendant la maturation, ce sucre se change peu à peu en sucre interverti, $C^{12}H^{12}O^{12}$, mais le plus souvent il reste dans le fruit mûr un mélange de ces deux sucres.

La cause de ce changement n'est pas, comme on pourrait le croire, l'acidité du fruit; mais elle paraît tenir à l'influence d'une matière azotée jouant le rôle d'un ferment glucosique anologue à celui que M. Berthelot a extrait de la levûre de bière.

On parvient très-difficilement à séparer le sucre de canne du sucre interverti; le procédé qui réussit le mieux est celui que M. Peligot a indiqué pour l'analyse des mélasses, et qui consiste à former un sucrate de chaux qu'on sépare par l'ébullition et qu'on décompose ensuite.

L'abondance avec laquelle l'amidon se trouve répandu dans le règne végétal fait supposer qu'il est la véritable source de la matière sucrée dans les fruits. Cependant on ne peut déceler sa présence dans les fruits verts ni par l'iode ni par le microscope; il faut en excepter les bananes vertes, qui renferment une proportion notable d'amidon.

Il existe dans les fruits verts un principe particulier se rapprochant des tannins, doué de la faculté d'absorber l'iode avec plus d'énergie encore que l'amidon; sa proportion diminue progressivement à mesure qu'augmente la proportion de matière sucrée. Si on recueille la combinaison de cette matière astringente avec l'iode, on peut constater la transformation de cette matière en sucre sous l'influence des acides étendus et d'une température convenable.

Le sucre que fournit ce tannin est dextrogyre et identique au sucre d'amidon, c'est-à-dire possédant un pouvoir rotatoire de $+53°$. Ce tannin ne se prête donc pas mieux que l'amidon à une théorie satisfaisante sur l'origine du sucre dans les fruits, car le sucre des fruits acides est du sucre de canne totalement ou partiellement interverti.

Par conséquent, il existe une différence essentielle entre les procédés de l'art et ceux de la nature au point de vue de la transformation en sucre soit du tannin, soit de l'amidon.

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 894. Décembre 1860.

Digitized by Google

Recherches sur la maturation des fruits, par **MM. BERTHELOT et BUIGNET** (1). — *Premier Mémoire.*

Les expériences des auteurs ont porté sur l'orange commune. Son jus renferme principalement de l'acide citrique, des sucres fermentescibles et des principes azotés; les matières gélatineuses analogues à la pectine ne s'y rencontrent qu'en proportion à peu près négligeable.

On a pris un certain nombre d'oranges vertes et on a analysé quelques-unes d'entre elles; on a abandonné les autres dans un lieu sec, à une douce température, et quand la maturation a paru effectuée, on a répété les analyses.

Dans chacune des analyses, on effectue les déterminations suivantes : 1° on pèse chaque orange; 2° on la sépare en quatre parties : l'enveloppe, les semences, le jus et la pulpe; on pèse ces quatre matières et on y détermine l'eau et le résidu fixe à 100°; 3° on détermine combien l'enveloppe séchée renferme de matière soluble dans l'éther, de matière azotée et de matière minérale; 4° on détermine combien la pulpe renferme de matière azotée et de matière minérale; 5° on fait les mêmes déterminations sur les semences après en avoir précisé le nombre et le poids moyen; 6° on détermine dans le jus, l'eau, l'acide citrique, le sucre interverti, le sucre de canne, la matière azotée et la matière minérale.

Les seuls faits que signalent aujourd'hui les auteurs sont relatifs aux principes sucrés.

1° L'orange, soit avant sa maturité, soit au moment de sa maturité, renferme à la fois du sucre de canne et du sucre interverti.

2° La proportion relative de ces deux sucres change pendant la maturation; le poids du sucre interverti, qui l'emportait d'abord sur celui du sucre de canne, cesse d'être prépondérant. Le sucre de canne se trouve devenir le plus abondant.

3° Le poids du sucre interverti change peu.

4° Le poids du sucre de canne augmente.

La formation du sucre de canne dans le fruit qui mûrit est le phénomène le plus saillant; elle est d'autant plus intéressante qu'elle s'effectue dans un milieu acide.

Sur la daphnine, par **M. C. ZWENGER** (2).

L'écorce fraîche du *Daphne mezereum,* recueillie au commencement

(1) *Comptes rendus,* T. LI, p. 1094. Décembre 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CXV, p. 1. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

Digitized by Google

de la floraison et broyée dans un mortier avec de l'alcool, est soumise à une longue digestion au bain-marie avec de l'alcool fort. L'alcool est chassé complétement par distillation de la solution, et le résidu est traité par l'eau bouillante. Il reste une masse verte résineuse, très-soluble dans l'alcool, et la liqueur, filtrée à chaud, renferme toute la daphnine. On précipite par l'acétate de plomb neutre, on filtre et on ajoute du sous-acétate de plomb en excès, qui forme avec la daphnine un précipité jaune augmentant par l'ébullition. Ce précipité, filtré et lavé, est décomposé par l'hydrogène sulfuré. Au bout de quelques jours, la liqueur filtrée et évaporée à consistance sirupeuse, abandonne des cristaux de daphnine qui, lavés à l'alcool étendu froid, sont encore purifiés par une seconde cristallisation.

Au lieu de traiter la solution impure de daphnine par le sous-acétate de plomb, on peut aussi la faire bouillir longtemps avec de l'hydrate d'oxyde de plomb.

La quantité de daphnine ainsi obtenue est toujours très-petite. On peut se servir avantageusement pour la préparation de ce corps du résidu qui reste dans la préparation de l'extrait éthéré de *Daphne mezereum*, lorsqu'on reprend par l'éther la masse obtenue par évaporation de l'extrait alcoolique.

La daphnine cristallise très-facilement; elle est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant. L'éther ne la dissout pas. Elle possède une réaction acide et un goût amer, puis astringent. A 100° et déjà avant cette température, les cristaux perdent de l'eau. La daphnine fond vers 200° et se décompose à peu près à la même température, en donnant naissance à un sublimé cristallin.

Avec les alcalis et les carbonates alcalins, la daphnine se colore en jaune d'or, et à la longue, à l'air, en brun-rouge. Elle réduit l'azotate d'argent en présence de l'ammoniaque. Le perchlorure de fer neutre communique à la daphnine une coloration bleuâtre; à l'ébullition, cette couleur devient jaune et la liqueur laisse déposer un précipité jaune foncé.

L'acide acétique la dissout et la laisse cristalliser sans altération par évaporation. L'acide azotique la colore en rouge en la dissolvant à froid; à chaud, il se forme de l'acide oxalique.

La daphnine cristallisée a pour formule $C^{62}H^{34}O^{38} + 8HO$.

Daphnétine. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique faibles, maintenus à l'ébullition avec une solution de daphnine, dédoublent ce corps en un corps cristallisé nouveau, la daphnétine, et

Digitized by Google

en glucose. Le même dédoublement s'opère très-rapidement sous l'influence de l'émulsine. On peut aussi le provoquer, en partie au moins, au moyen de la levûre de bière, lorsqu'on a soin d'ajouter à la liqueur une certaine quantité de glucose.

La daphnétine se produit aussi dans la distillation sèche de la daphnine. On la purifie par dissolution dans l'eau, précipitation par l'acétate neutre de plomb et décomposition par l'hydrogène sulfuré du précipité délayé dans l'eau bouillante.

La daphnétine peut être préparée avantageusement avec l'extrait alcoolique de *Daphne mezereum*, soit par l'action de l'acide chlorhydrique, soit par la distillation sèche. Par ce dernier procédé, on obtient en même temps que la daphnétine un autre corps, l'ombelliférone, qu'on en sépare facilement par l'acétate de plomb, ce réactif ne précipitant pas l'ombelliférone.

La daphnétine possède une très-faible réaction acide et un léger goût astringent. Elle est facilement soluble dans l'eau bouillante en colorant ce liquide légèrement en jaune, et cristallise, par refroidissement, en prismes obliques. L'alcool la dissout facilement, mais non pas l'éther. Elle fond, au-dessus de 230°, en un liquide jaunâtre qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. Dans un courant d'air, elle se volatilise à une température inférieure à son point de fusion.

L'acide azotique la colore en rouge. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique la dissolvent. Elle réduit l'azotate d'argent, et, même à froid, une solution alcaline d'oxyde de cuivre. Les sels neutres de peroxyde de fer produisent avec elle une coloration verte intense qui disparaît lorsqu'on ajoute un excès du sel.

La composition de la daphnétine est représentée par la formule $C^{38}H^{14}O^{18}$, et par conséquent sa formation s'accomplit selon l'équation suivante :

$$C^{62}H^{34}O^{38} + 4HO = C^{38}H^{14}O^{18} + 2(C^{12}H^{12}O^{12}).$$

Sa combinaison avec l'oxyde de plomb, qui est jaune et amorphe, renferme $C^{38}H^{10}Pb^{4}O^{18}$.

Ombelliférone. On obtient ce corps en faisant cristalliser la liqueur filtrée après précipitation de la daphnétine par l'acétate de plomb, dans la préparation de cette substance par distillation sèche de l'extrait alcoolique de *Daphne mezereum*. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide. Sa solution aqueuse est incolore par réfraction et d'un beau bleu par réflexion. Il est insipide et neutre

Digitized by Google

aux papiers réactifs. Il fond à 240° et cristallise par le refroidissement; il peut être sublimé à une température inférieure à celle de sa fusion.

Les acides le dissolvent sans l'altérer; l'acide azotique seul l'attaque et le transforme en acide oxalique. Il réduit à chaud les sels d'or et d'argent. Il précipite le sous-acétate de plomb, mais le précipité est décomposé par les lavages.

L'ombelliférone a été trouvée par M. Sommer dans les produits de la distillation sèche des résines provenant des ombellifères (1): le sumbul, le galbanum, l'assa fœtida, le sagapenum, l'opoponax, etc., en ont fourni des quantités sensibles. La gomme ammoniaque seule a fait exception.

Il est probable que l'ombelliférone existe dans ces résines à l'état de combinaison conjuguée; en effet, on n'a pas pu l'en extraire directement, mais on l'a obtenue non-seulement par la distillation sèche, mais encore par l'action de l'acide sulfurique concentré.

L'analyse de ce corps conduit à la formule $C^{12}H^4O^4$; l'ombelliférone est donc un isomère ou un polymère de la quinone.

Sur l'emploi de l'acide phosphomolybdique comme réactif des alcalis organiques, par **M. DE VRIJ** (2).

A l'occasion d'une note de M. Sonnenschein (3), M. de Vrij rappelle qu'il a proposé déjà en 1853 l'emploi de l'acide phosphomolybdique dissous dans l'acide chlorhydrique, pour la recherche des alcalis organiques.

La quinine, la cinchonine, la quinidine, l'atropine, la conicine, la nicotine, la strychnine, la brucine, la caféine, ont donné des précipités jaunes avec le réactif en question, mais non le glycocolle ni l'urée.

(1) Voyez *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 567.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 248. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Août 1860.

(3) *Annalen der Chem. und Pharm.*, T. CIV, p. 45.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE.

Quelques propositions de chimie théorique,
par **M. G. TSCHERMAK** (1).

M. Tschermak part de la théorie assez généralement admise sur la constitution des gaz et en tire des conséquences relativement aux poids des molécules et des atomes des corps simples. Ainsi, l'hydrogène pris pour unité, il admet les poids atomiques suivants : O = 16, S = 32, C = 12, Si = 28,5, Sn = 118, Hg = 200, Zn = 65, Al = 55, Fe = 112, Cr = 53,5, etc. Il groupe les éléments en séries naturelles et fait remarquer leur atomicité, c'est-à-dire la faculté inhérente à chaque atome de se combiner toujours avec un certain nombre d'autres atomes, soit dans une seule proportion, soit dans plusieurs. Nous devons renvoyer le lecteur au mémoire original pour les développements que l'auteur donne à ces idées, ainsi que pour les considérations qui suivent, dans le cours du travail, sur les différents modes de réaction chimique, sur l'idée du radical, etc.

Toutes ces considérations n'offrant rien d'essentiellement nouveau, nous nous bornerons à reproduire ici ce que l'auteur dit à propos de la loi des volumes des combinaisons liquides. Il donne maintenant aux idées qu'il avait énoncées antérieurement sur ce sujet (2) une autre expression, bien plus heureuse selon nous.

On sait que les gaz contiennent, sous le même volume, le même nombre de molécules. Il en résulte que le volume qu'on peut attribuer à une molécule, et qu'on peut nommer volume moléculaire moyen, est le même pour tous les gaz à la même température. (Bien entendu qu'on ne s'occupe pas ici de l'espace que la molécule occupe réellement, mais seulement du volume qu'on obtient en divisant un volume de gaz par le nombre de molécules qu'il contient.)

Le volume moléculaire n'est pas constant pour les substances liquides; il est différent chez différents liquides, même à température égale. En divisant le poids de la molécule d'une substance quelconque par son poids spécifique, on obtient des nombres qui expriment les rapports entre les volumes moléculaires et l'on peut choisir alors un de

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLI, p. 67. Mai 1860.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 277.

Digitized by Google

ces nombres pour unité. En divisant ensuite, pour les corps simples, le volume moléculaire par le nombre d'atomes dont la molécule est composée, on obtient le volume atomique moyen. Ainsi, en partant du volume moléculaire n du soufre liquide S^2, soit $n = 8$, le volume atomique α^S devient $= 4$; on a de plus pour $S^2 n = 8$, pour S^2Cl^2 $n = 17$; la différence est 9, et l'on peut toujours, lorsqu'une molécule augmente de Cl^2, constater que le volume moléculaire augmente de 9. On trouve donc pour Cl^2 $n = 9$; par conséquent, le volume atomique du chlore $\alpha^{Cl} = 4,5$. De la même manière, en comparant les volumes moléculaires de C^3H^6O, $C^3H^6O^2$, $C^3H^6O^3$, $C^3H^6O^4$, on constate qu'à chaque augmentation de O correspond une augmentation du volume moléculaire $= 2$; donc $\alpha^O = 2$; de même on trouve le volume atomique de l'hydrogène $\alpha^H = 1$, etc.

On constate que le volume atomique est une grandeur invariable pour chaque atome. On peut donc calculer le volume moléculaire par simple addition des volumes atomiques de ces atomes qui concourent à former la molécule. Seulement il ne faut pas perdre de vue que ces relations simples ont seulement lieu à certaines températures déterminées, qui sont différentes pour différentes substances. Ainsi le volume moléculaire de l'acide butyrique, par exemple, est égal à 20, c'est-à-dire égal au volume calculé pour la température de 8°; le volume moléculaire du soufre liquide est égal à 8 pour la température de 120°, etc. Quant à ces températures, on ne peut pas jusqu'à présent les déterminer d'avance; mais l'auteur croit que ce sont des températures aussi naturelles que celles de l'ébullition ou de la fusion, et que les progrès futurs de la théorie de la chaleur nous fourniront le moyen de les déterminer.

Si l'on admet, comme on l'a fait plus haut, $\alpha^S = 4$, $\alpha^H = 1$, $\alpha^O = 2$, le volume moléculaire de l'eau H^2O devient 4. D'un autre côté, en divisant le poids de la molécule de l'eau (18) par le poids spécifique (1), on trouve 18; mais comme pour plus de simplicité on a été conduit à adopter le chiffre 4 pour le volume moléculaire de l'eau H^2O, au lieu du chiffre 18 déduit de la définition donnée plus haut, il est évident qu'il faut faire subir une réduction proportionnelle aux autres chiffres qu'on obtient, selon cette définition, en divisant le poids moléculaire par la densité. Cette réduction consiste à diviser ces chiffres par la constante $4,5 = \frac{18}{4}$. On obtient ainsi des nombres comparables à ceux qui ont été donnés précédemment, et, d'une manière générale, on trouve les volumes moléculaires n, par rapport à $\alpha^H = 1$, par la or-

Digitized by Google

mule $n = \frac{m}{4,5 \times s}$, c'est-à-dire en divisant le poids m de la molécule par le produit de la constante 4,5 avec la densité s.

Des nombres ainsi calculés on peut ensuite déduire les volumes atomiques suivants :

$$\alpha^{H} = 1$$

$\alpha^{F} = 2$	$\alpha^{O} = 2$	$\alpha^{Az} = 2$	$\alpha^{C} = 2$
$\alpha^{Cl} = 4,5$	$\alpha^{S} = 4$	$\alpha^{P} = 4$	$\alpha^{Si} = 4$
$\alpha^{Br} = 5,5$	$\alpha^{Se} = 5$	$\alpha^{As} = 5$	»
$\alpha^{I} = 7$	$\alpha^{Te} = 6$	$\alpha^{Sb} = 6$	$\alpha^{Sn} = 6$

Les valeurs α^{se} et α^{Te} sont admises provisoirement et ont encore besoin d'être constatées par l'observation.

Il paraît qu'il n'existe point de relation très-simple entre le poids atomique et le volume atomique.

On voit finalement que M. Tschermak a abordé le problème du volume des combinaisons liquides par le côté opposé à celui par lequel M. H. Kopp l'avait abordé. Ce savant distingué s'était appuyé, comme point de départ, sur une hypothèse relative aux températures pour lesquelles il convient de comparer les volumes moléculaires des substances liquides. Il a choisi, comme comparables entre elles, les températures où les vapeurs des liquides possèdent une égale tension, c'est-à-dire les températures des points d'ébullition. M. Tschermak au contraire, en se fondant sur les données obtenues par M. Kopp, cherche les températures pour lesquelles les volumes moléculaires et atomiques offrent les relations les plus simples.

Sur la classification en séries des substances organiques, par M. J. SCHIEL (1

M. Schiel, à qui l'on doit l'introduction dans la science de la notion des séries homologues, cherche à étendre, dans le travail dont nous rendons compte, l'application de cette notion à la classification des substances organiques. En partant de cette notion générale $\mathfrak{C}^{a}H^{b}\mathfrak{O}^{c}$, qui représente un composé organique renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, et en faisant varier seulement la valeur de c, il obtient une série

$$\mathfrak{C}^{a}H^{b}\mathfrak{O}$$
$$\mathfrak{C}^{a}H^{b}\mathfrak{O}^{2}$$
$$\mathfrak{C}^{a}H^{b}\mathfrak{O}^{3}, \text{ etc.}$$

de laquelle on peut dériver toutes les séries nécessaires pour la classi-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 107. [Nouv. sér., T. XL.] Octobre 1860.

Digitized by Google

fication en faisant $a = n$, et en faisant successivement $b = 2n + 2$, $b = 2n$, $b = 2n - 2$, etc.

On arrive ainsi à de nouvelles séries fondamentales ou séries de genre dont chaque terme représente une série homologue.

(1) $\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n+2}\mathrm{O}$
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n+2}\mathrm{O}^2$, etc.

(2) $\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n}\mathrm{O}$
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n}\mathrm{O}^2$, etc.

(3) $\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n-2}\mathrm{O}$
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n-2}\mathrm{O}^2$, etc.

On est conduit à une autre série fondamentale en posant $a = n$ et $b = n \pm 1$, $b = n \pm 2$, O^c demeurant invariable.

$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^n\mathrm{O}^c$
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{n\pm1}\mathrm{O}^c$
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{n\pm2}\mathrm{O}^c$, etc.

Chaque terme de cette série fondamentale représente une série que l'auteur appelle *hémilogue;* dans une série hémilogue les termes diffèrent entre eux par des multiples de CH.

L'auteur cite un grand nombre d'exemples de ces diverses séries; ainsi les hydrogènes carbonés rentrent dans la série fondamentale suivante :

$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n+2}$, hydrures des radicaux alcooliques,
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n}$, homologues de l'éthylène et radicaux alcooliques,
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n-2}$, acétylène, allyle,
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n-4}$, thymène, etc.

Pour les alcools, on a les séries :

(I) $\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n+2}\mathrm{O}$, alcools,
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n+2}\mathrm{O}^2$, glycols,
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n+2}\mathrm{O}^3$, glycérines.

(II) $\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n}\mathrm{O}$, alcool allylique,
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n}\mathrm{O}^2$, glycol allylique (hypothétique), etc.

(III) $\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n-2}\mathrm{O}$,
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n-4}\mathrm{O}$,
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n-6}\mathrm{O}$, homologues de l'alcool phénique,
$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n-8}\mathrm{O}$, homologues de l'alcool cinnamique.

L'alcool benzoïque et l'alcool cinnamique appartiennent à une série hémilogue $\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{n+1}\mathrm{O}$:

$\mathrm{C}^7\mathrm{H}^8\mathrm{O}$, alcool benzoïque,
$\mathrm{C}^9\mathrm{H}^{10}\mathrm{O}$, alcool cinnamique.

Digitized by Google

Nous devons nous borner à indiquer ces exemples et renvoyer pour les autres le lecteur au mémoire original.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la densité de l'acide chloreux, par **M. J. SCHIEL** (1).

On sait que la densité de l'acide chloreux, telle qu'elle a été déterminée par M. Millon (2,646), présente une anomalie à la loi des volumes, et qu'elle correspond à une condensation de 5 volumes à 3. Cette condensation, en effet, donnerait pour la densité théorique le nombre 2,745.

M. Schiel a trouvé comme moyenne de deux déterminations, en tenant compte de l'air mélangé à l'acide chloreux, le nombre 2,662 très-voisin de celui indiqué par M. Millon.

Sur quelques combinaisons du sélénium analogues aux sulfides aux sulfures, par **M. H. UELSMANN** (2).

Le *séléniure d'arsenic*, $AsSe^3$, se dépose sous forme d'une poudre brillante d'un brun foncé, lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sélénié dans une solution d'acide arsénieux légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. L'hydrogène sélénié a été préparé suivant le procédé de M. Wöhler, qui consiste à faire agir à chaud l'hydrogène pur et sec sur le sélénium. Le séléniure d'arsenic fond à 200° et constitue alors un liquide noir qui se prend par refroidissement en une masse amorphe à cassure conchoïde. Il est soluble dans les alcalis en colorant la solution en rouge-brun. Il se dissout aussi dans l'acide azotique.

En fondant ensemble équivalents égaux d'arsenic et de sélénium, on obtient une masse amorphe d'un noir éclatant, à cassure conchoïde, soluble à chaud dans la soude caustique en donnant une liqueur brun-rouge et se déposant de cette solution en lamelles brillantes couleur de bronze. Ce corps paraît être $AsSe^6$.

Séléniure d'antimoine, $SbSe^3$. Obtenu en précipitant une solution

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 115. [Nouv. sér., T. XL.] Octobre 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 122. [Nouv. sér., T. XL.] Octobre 1860.

Digitized by Google

d'émétique par l'hydrogène sélénié, il se présente sous forme d'une poudre noire qui, chauffée à 146°, devient tout à coup grise. Au rouge il fond en un liquide noir, qui se transforme en une masse cristalline grenue. Il est soluble à chaud dans la potasse caustique en la colorant en jaune-brun.

Séléniures d'étain. Le protoséléniure SnSe se forme lorsqu'on précipite par l'hydrogène sélénié une solution de protochlorure d'étain. C'est une poudre brune, noire quand elle est sèche, facilement soluble dans les alcalis caustiques et dans les sulfures alcalins et qui n'est ni fusible, ni décomposable lorsqu'on la chauffe dans un tube de verre au sein d'une atmosphère d'hydrogène.

La même combinaison s'est produite avec incandescence lorsqu'on a chauffé dans un courant d'acide carbonique 3 parties d'étain et 4 parties de sélénium. Elle formait une masse grise cristalline, facilement clivable, d'un éclat métallique.

Le biséléniure d'étain, $SnSe^2$, obtenu à l'aide du bichlorure d'étain et de l'hydrogène sélénié, constitue une poudre jaune-orange foncé, rouge-brun clair lorsqu'elle est sèche; chauffé dans un courant d'hydrogène, ce séléniure perd la moitié de son sélénium et se transforme en protoséléniure. Il est soluble dans les alcalis caustiques ou sulfurés; les solutions déposent du sélénium à l'air.

Séléniure de tungstène, WSe^3. Une solution de tungstate de soude, saturée d'hydrogène sélénié, se colore en brun-rouge. L'acide sulfurique étendu en précipite du séléniure de tungstène noir, avec dégagement d'hydrogène sélénié. Le séléniure de tungstène est soluble dans les alcalis caustiques, dans les sulfures et les séléniures alcalins.

Le *séléniure de molybdène* se produit dans les mêmes circonstances, mais il est souillé par la présence d'une combinaison d'un gris bleuâtre.

Le *séléniure de bismuth*, $BiSe^3$, est noir; fondu, il forme un culot d'aspect métallique. Il se précipite lorsqu'on traite une solution limpide d'azotate de bismuth, aussi peu acide que possible, par l'hydrogène sélénié. Soluble dans l'acide azotique, il résiste aux alcalis caustiques et aux sulfures alcalins.

Le *séléniure d'or*, $AuSe^3$, se produit lorsqu'on fait passer, à l'abri de la lumière, de l'hydrogène sélénié dans du chlorure d'or. Il est noir et décomposable par la chaleur et par l'acide azotique.

Séléniure de mercure. Par voie de combinaison directe, on obtient le séléniure HgSe, quelles que soient les proportions employées. La com-

Digitized by Google

binaison se fait avec bruit. A une température élevée, ce séléniure est gazeux et se condense en cristaux brillants, gris d'acier, à poussière noire.

Lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène sélénié à travers une solution de bichlorure de mercure, il se produit d'abord un précipité blanc qui renferme 2HgSe + HgCl. Cette combinaison n'est pas attaquée par l'acide azotique. La soude caustique la transforme en

$$2HgSe + HgO.$$

Le *séléniure de cadmium*, CdSe, préparé à l'aide du chlorure de cadmium et de l'hydrogène sélénié, forme une poudre brune décomposable par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène sélénié.

Séléniure de sodium. Le sodium et le sélénium s'unissent avec ignition lorsqu'on les chauffe, et forment du séléniure de sodium incolore. L'hydrogène sélénié, en passant dans une lessive de soude caustique, fait prendre cette dernière en une bouillie cristalline. Lorsqu'on chauffe la masse pendant qu'un courant d'hydrogène la traverse, le séléniure se dissout et se dépose par le refroidissement en cristaux longs et plats. Il rougit à l'air en s'échauffant fortement.

Sur les relations d'isomorphisme qui existent entre le bismuth et l'antimoine, par **M. J. NICKLÈS** (1).

Les iodures doubles formés par l'union soit de l'iodure de bismuth, soit de l'iodure d'antimoine avec les iodures alcalins, non-seulement offrent la même composition, mais encore sont susceptibles de cristalliser en maintenant la forme cristalline et l'état d'hydratation particulières aux iodures composants.

L'auteur appelle surtout l'attention sur deux groupes de ces composés.

Le premier a pour formule générale :

$$I^3M + Im + 4HO$$

Le deuxième est représenté par la formule :

$$I^3M + Im + 2HO$$

Dans ces formules : M = Bi ou Sb ; m = K,Na ou AzH^4 ; I peut être remplacé par Br.

M. Nicklès obtient la plupart de ces combinaisons en traitant le métal par l'iode ou le brome en présence d'une dissolution saturée d'un *chlo-*

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 1097. Décembre 1860.

Digitized by Google

rure alcalin dont il est même bon d'ajouter un excès. C'est ainsi qu'avec de l'antimoine, du sel ammoniac, de l'iode et de l'eau on obtient, en peu de jours, des cristaux dérivant d'un prisme droit de 97° et renfermant

$$I^3Sb + IAzH^4 + 4HO$$

L'auteur a préparé un composé analogue au précédent, et dans lequel l'antimoine et le bismuth se remplacent comme isomorphes. Ce composé renferme

$$I^3(BiSb)^1 + IAzH^4 + 4HO$$

Le groupe des composés à 2 équivalents d'eau comprend un grand nombre de combinaisons doubles qui possèdent la même forme cristalline; ce sont des prismes droits de 44° 25′ et 135° 35′, présentant beaucoup de facettes, et modifiés à leur sommet par un prisme horizontal.

Voici les composés qui appartiennent à ce groupe :

$$\begin{array}{lll} I^3Bi & + IAzH^4 & + 2HO \\ I^3Bi & + INa & + 2HO \\ I^3Bi & + IK & + 2HO \\ Br^3Bi & + BrAzH^4 & + 2HO \\ (BrI)^3Bi & + BrAzH^4 & + 2HO \\ I^3Sb & + IK & + 2HO \\ I^3(BiSb)^1 & + INa & + 2HO \end{array}$$

Notices chimiques, par **M. J. J. POHL** (1).

I. *Analyse d'une sorte de flint-glass ayant la propriété de se ternir.* — Voici les résultats auxquels M. Pohl est arrivé, comparativement à ceux obtenus par M. Dumas dans l'analyse d'un flint-glass de Guinand :

	Pohl.	Dumas.
Silice	75,24	42,50
Oxyde de plomb	10,48	43,50
Oxyde de fer	traces	»
Oxyde d'aluminium	»	1,80
Chaux	1,48	0,50
Potasse	12,51	11,70
Acide arsénique	»	traces
	99,71	100,00

On voit que le flint-glass que M. Pohl a analysé renferme un grand excès de silice.

II. *Quelques faits relatifs à la solubilité des combinaisons chimiques.* — 100 grammes d'ammoniaque liquide d'une densité de 0,986 à 15° dis-

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLI, p. 623. Juillet 1860.

Digitized by Google

solvent, à la température de 80°, 0,5063 gramme de bromure d'argent qu'on a préalablement séché à 100°; sans doute la solubilité du bromure d'argent récemment précipité est beaucoup plus grande.

La même quantité d'ammoniaque dissout à la température de 80° 1,4916 gramme de chlorure d'argent préalablement séché à 100°.

L'auteur a démontré antérieurement que le glucose, en se dissolvant dans l'eau, produit un abaissement de température; il paraît que cette propriété est commune à tous les sucres.

Lorsqu'on dissout 560 grammes de *sucre de canne* dans 1,12 kilogramme d'eau la température s'abaisse de 16°,62 à 15°,5. En dissolvant 175,2 grammes de *sucre de lait* dans 1,051 kilogramme d'eau, la température s'abaisse de 16°,5 à 16°,62. 87,6 grammes de *mannite* produisent en se dissolvant dans 348 grammes d'eau un abaissement de température de 16°,5 à 13°,5.

Il paraît que le même phénomène se produit lors de la dissolution du sucre de gélatine.

Les sels suivants se comportent d'une manière analogue :

Bromure de sodium. 20 grammes de ce sel, en se dissolvant dans 20 grammes d'eau, font baisser la température de 21°,25 à 8°,38.

Acétate de soude. 140,16 grammes, avec une égale quantité d'eau, produisent un abaissement de température de 15° à 0°.

Chlorure de barium. 140 grammes, en se dissolvant dans 350 grammes d'eau de 13°,6, font baisser la température jusqu'à 5°,85.

Succinate de soude. Ce sel, en se dissolvant, produit un abaissement de température considérable.

III. *Sur la composition des cristaux de carbonate de potasse.* — L'auteur fait remarquer d'abord que les analyses que M. Bérard a faites autrefois du carbonate de potasse hydraté ne s'accordent nullement avec la formule $KO,CO^2,2HO$ qu'on en a déduite; elles correspondent approximativement à la formule $KO,CO^2,4HO$. Seul M. Giese a obtenu un sel de la composition $KO,CO^2,2HO$.

M. Pohl a analysé de gros prismes hexagonaux pointus, qui avaient pris naissance dans un flacon bouché, au sein d'une solution aqueuse saturée de carbonate de potasse. Séchés sur de l'acide sulfurique, ces cristaux présentent la composition $2(KO,CO^2)$, $3HO$; après avoir été chauffés à 100°, ils offrent une composition exprimée par la formule KO,CO^2,HO. Lorsqu'on continue à les chauffer pendant quelques heures de 130° — 135°, on réussit à chasser complétement l'eau qu'ils contiennent, en détruisant en même temps leur forme cristalline.

IV. *Sur la composition de la poudre à canon blanche.*—L'auteur a trouvé

Digitized by Google

que le mélange suivant, ne différant que peu de celui proposé primitivement par M. Augendre, produit les meilleurs effets :

Ferrocynure de potassium	28
Sucre	23
Chlorate de potasse	49
	100

Ces nombres correspondent aux proportions moléculaires K^2FeCy^3, $3HO + C^{12}H^{11}O^{11} + 3(KO,ClO^5)$. M. Pohl admet comme probable que la réaction qui a lieu lors de l'explosion peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{array}{l} K^2FeCy^3,3HO + C^{12}H^{11}O^{11} + \\ \quad + 3(KO,ClO^5) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2KCy + 3KCl + FeC^2 + Az + \\ \quad + 6CO + 6CO^2 + 14HO. \end{array}\right.$$

100 grammes de poudre donneraient ainsi 52,56 grammes de résidu fixe et 47,44 grammes de gaz. 60 parties de cette poudre blanche produisent, selon l'auteur, le même effet que 100 parties de poudre noire ordinaire en ne laissant que 31,5 parties de résidu, au lieu de 68 parties, résidu de la poudre noire. Si l'on considère les volumes, 77,4 volumes de poudre blanche seraient équivalents, quant à l'effet, à 100 volumes de poudre noire.

Un autre avantage de la nouvelle poudre consiste en cela que la chaleur dégagée lors de sa combustion est moindre que celle que produit la poudre ordinaire.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Analyse du manganèse carbonaté d'Oberneisen, par M. E. HILDENBRAND (1).

Rhomboèdre aigu basé, provenant d'un gisement de fer oligiste dans le porphyre feldspathique d'Oberneisen (Nassau).

Acide carbonique	38,94
Protoxyde de manganèse	55,32
Chaux	2,90
Magnésie	2,07
Protoxyde de fer	0,61
	99,84

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 348. [Nouv. sér., T. XXXVIII. Septembre 1860.

Digitized by Google

Composition des minerais de nickel des environs de Dillenbourg, par **M. W. CASSELMANN** (1).

L'échantillon analysé, provenant d'un filon de serpentine exploité à Nanzenbach, près Dillenbourg, se composait de deux parties très-distinctes : l'une ressemblait à la pyrite de fer plus qu'à la pyrite cuivreuse et a donné à l'analyse les résultats suivants :

Soufre	30,96
Cuivre	27,61
Fer	28,79
Nickel	7,45
Silice	0,75
Chaux	1,07
Partie insoluble	1,66
Eau	0,19
Cobalt, magnésie et alcalis (perte)	1,52
	100,00

L'auteur exprime ces rapports par la formule :

$$Cu^2S + Fe^2S^3 + \left.\begin{matrix} Fe\ ^2/_5 \\ Ni\ ^3/_5 \end{matrix}\right\} S$$

L'autre partie est un mélange de la substance précédente avec de la dolomie, du fer carbonaté, de la pyrite de fer, du bismuth sulfuré, du fer oligiste, du quartz et des traces d'arséniures métalliques et de silicates alcalins.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Notices analytiques, par **M. H. ROSE** (2).

Séparation du cobalt et du nickel. — Après un grand nombre d'expériences, l'auteur a reconnu que la meilleure méthode de séparation de ces deux métaux est celle de Fischer, laquelle, comme on sait, repose sur la précipitation du cobalt à l'état d'azotite double de potasse et de peroxyde de cobalt. Voici comment on opère : La solution des deux oxydes, réduite par évaporation à un petit volume, est neutralisée par la potasse, si elle est acide, puis additionnée d'azotite de potasse

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CXV, p. 338. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Septembre 1860.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* T. CX, p. 411. 1860. N° 7.

Digitized by Google

en solution concentrée et acidulée par l'acide acétique. Au bout de vingt-quatre heures, on filtre et on lave le précipité avec une solution concentrée de chlorure de potassium ou de sulfate de potasse. On le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique et on précipite l'oxyde de cobalt par la potasse. La liqueur filtrée, additionnée d'azotite de potasse et d'acide acétique, est abandonnée pendant quelque temps à elle-même; quand elle ne laisse plus déposer de précipité jaune, elle est traitée par la potasse, qui en sépare l'oxyde de nickel.

D'après M. Stromeyer (1), on peut déterminer la quantité de cobalt à l'aide du précipité d'azotite de cobalt et de potasse, en ayant soin de laver ce précipité d'abord avec une solution d'acétate de potasse au 10°, et ensuite avec de l'alcool concentré. Ce précipité renferme à 100°: $Co^2O^3,2AzO^3 + 3(KO,AzO^3) + 2HO$; mais sa composition n'est pas très-constante, et l'on obtient de meilleurs résultats en le dissolvant dan l'acide chlorhydrique et en précipitant l'oxyde de cobalt par la potasse, comme il a été dit plus haut.

La meilleure manière de préparer l'azotite de potasse consiste à faire fondre l'azotate de potasse avec du plomb métallique.

On peut aussi séparer le nickel du cobalt en faisant bouillir la solution neutre avec du peroxyde de plomb, suivant le procédé indiqué par M. Gibbs (2). Tout le cobalt se précipite à l'état de peroxyde, tandis que le nickel reste entièrement dissous.

Séparation du cobalt et du zinc. — La séparation de ces deux métaux réussit bien à l'aide du peroxyde de plomb.

Précipitation du nickel par le sulfhydrate d'ammoniaque. — On sait que le sulfure de nickel est un peu soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque préparé depuis quelque temps. La précipitation du nickel est complète lorsqu'on opère de la manière suivante, en se mettant autant que possible à l'abri de l'air : La solution de nickel est saturée d'hydrogène sulfuré, puis additionnée d'ammoniaque, jusqu'à légère réaction alcaline, et filtrée rapidement à l'abri de l'air. Le précipité est lavé avec de l'eau renfermant une petite quantité d'hydrogène sulfuré. Si l'on prend ces précautions, la liqueur filtrée ne renferme pas trace de nickel et se présente parfaitement incolore. Le sulfure de nickel ne peut pas servir directement à déterminer le poids du nickel; il faut le le dissoudre dans les acides oxydants et précipiter la solution par la potasse.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCVI, p. 218.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXXVI, p. 52.

Digitized by Google

Séparation du cobalt et du nickel de l'alumine et du peroxyde de er. — Le cobalt se sépare très-bien de l'alumine et du peroxyde de fer par l'ébullition de la solution neutralisée par le carbonate de soude et additionnée d'acétate de soude. Ni l'alumine, ni le peroxyde de fer ne renferment la moindre trace de cobalt. Le nickel n'est pas aussi bien séparé que le cobalt. Il faut reprendre par un acide l'alumine et le peroxyde de fer, qui renferment une petite quantité d'oxyde de nickel, neutraliser par le carbonate de soude et faire bouillir la liqueur additionnée d'acétate de soude. Même en répétant ce traitement à deux reprises, la séparation n'est pas aussi nette que pour le cobalt.

Séparation du cobalt et du nickel, de la magnésie et de la chaux. — Le cobalt peut être séparé de la magnésie en faisant bouillir la liqueur après précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque, en présence de l'ammoniaque. Par l'ébullition de la liqueur jusqu'à volatilisation de l'ammoniaque libre, la magnésie qui a pu être précipitée se redissout. On ajoute, avant de filtrer, quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque libre.

Pour séparer le nickel de la magnésie, on neutralise la solution par l'ammoniaque, après addition de chlorhydrate d'ammoniaque, et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On sépare rapidement le sulfure de nickel et on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Le même procédé s'applique à la chaux. On peut aussi, dans une solution renfermant du cobalt, du nickel et de la chaux, précipiter cette dernière par l'acide sulfurique faible en présence de l'alcool. Il ne faut pas employer une trop grande quantité d'alcool, de peur de précipiter en partie les sulfates de cobalt et de nickel. On réussit bien en ajoutant à la solution, qui ne doit pas renfermer trop de sels étrangers, un sixième ou un huitième d'alcool concentré et ensuite un léger excès d'acide sulfurique étendu.

Séparation de l'oxyde de plomb d'avec d'autres oxydes. — On peut précipiter complétement le plomb à l'état de peroxyde, dans une solution alcaline, par le chlore, suivant le procédé indiqué par MM. Rivot, Beudant et Daguin. Il est bon de remarquer qu'une partie du peroxyde s'attache aux parois du vase et qu'il est nécessaire de le transformer en chlorure à l'aide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et d'évaporer à siccité pour peser le chlorure. Le peroxyde obtenu et séché à 100° renferme ordinairement une petite quantité de chlorure et de sulfate qui peuvent en élever le poids.

Lorsque la liqueur renferme d'autres oxydes, en particulier ceux de

Digitized by Google

cuivre, de cadmium et de zinc, ce procédé n'est pas applicable. Tantôt le plomb n'est pas précipité complétement, tantôt le peroxyde entraîne avec lui une quantité notable des oxydes dissous. Dans ce cas, il vaut mieux précipiter le plomb par l'acide sulfurique après avoir ajouté à la liqueur 1/6e ou 1/8e d'alcool concentré. Il faut laisser reposer quelques heures avant de filtrer.

Séparation de l'oxyde de cuivre d'avec d'autres oxydes. — L'hydrogène sulfuré n'est pas le seul réactif qui permette de séparer l'oxyde de cuivre de beaucoup d'autres oxydes métalliques. On peut aussi employer, comme l'a indiqué M. Rivot, le sulfocyanure de potassium. La solution cuivrique peut être légèrement acide; on l'additionne d'une solution aqueuse d'acide sulfureux que l'on fait agir sur elle, soit à froid, soit à l'aide d'une douce chaleur. On ajoute ensuite du sulfocyanure de potassium aussi longtemps qu'il se produit un précipité blanc. Il faut attendre quelque temps avant de filtrer. Le poids du cuivre se déduit de celui du sulfocyanure de cuivre, ou bien de celui du sulfure Cu^2S que l'on obtient en calcinant le précipité avec du soufre dans un creuset fermé, ou mieux encore dans un courant d'hydrogène.

Le cuivre se sépare facilement par ce procédé du zinc et même du sesquioxyde de fer. Lorsqu'il s'agit de séparer l'oxyde de cuivre de ce dernier oxyde, on le réduit préalablement en acidulant la liqueur par l'acide chlorhydrique et en y ajoutant de l'acide sulfureux. Quand même la réduction ne serait pas complète, il est facile d'enlever par lavage le sulfocyanure ferrique coloré en rouge.

On ne peut pas doser le cuivre avec exactitude à l'état d'iodure, ce dernier n'étant pas entièrement insoluble.

Séparation de l'oxyde de bismuth d'avec d'autres oxydes. — Ordinairement on précipite le bismuth de sa solution azotique par les alcalis et particulièrement par le carbonate d'ammoniaque. Il vaut mieux précipiter ce métal à l'état d'oxychlorure, $BiCl^3 + 2BiO^3$, en additionnant la solution azotique d'acide chlorhydrique, puis de beaucoup d'eau. Lorsque la solution est très-acide, il faut ajouter une très-grande quantité d'eau; on peut éviter cet inconvénient en chassant une partie de l'acide par évaporation, ou en le neutralisant partiellement par un alcali. Lorsque la solution azotique renferme une grande quantité d'acide libre au lieu d'acide chlorhydrique, il vaut mieux employer un chlorure alcalin. Le précipité est lavé à l'eau aussi longtemps que l'eau de lavage rougit le papier de tournesol. En le séchant à 100°, on peut déduire de son poids, avec assez d'exactitude, le poids du bismuth. Mais on est plus sûr du résultat en réduisant le bismuth à l'état métallique,

Digitized by Google

par fusion avec du cyanure de potassium. Ce procédé doit être surtout recommandé lorsque la liqueur renferme de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique, car alors l'oxychlorure est mélangé d'une petite quantité de sulfate et de phosphate.

La méthode qui vient d'être indiquée ne peut pas s'appliquer à la séparation de l'oxyde de bismuth, du peroxyde de fer d'une part et de l'oxyde de plomb de l'autre.

Pour séparer l'oxyde de bismuth d'avec l'oxyde de plomb, on peut opérer ainsi qu'il suit :

La solution chlorhydrique est évaporée jusqu'à un petit volume et additionnée d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour dissoudre tout le bismuth. Une partie du plomb reste séparée à l'état de chlorure. La liqueur est additionnée d'acide sulfurique étendu et abandonnée pendant quelque temps après avoir été agitée convenablement; on y ajoute ensuite de l'alcool d'une densité de 0,8, on agite et on laisse se déposer le sulfate de plomb; puis on filtre et on lave d'abord à l'alcool aiguisé d'acide chlorhydrique, puis à l'alcool pur. Le sulfate de plomb est pesé après avoir été exposé à la température du rouge sombre. Dans la liqueur, on précipite le bismuth par l'eau.

La méthode proposée précédemment par M. Rose, et consistant à séparer le chlorure de bismuth et le chlorure de plomb par l'alcool absolu, ne donne pas d'aussi bons résultats.

Sur l'analyse élémentaire des combinaisons organiques, par M. L. CARIUS (1).

Quand on chauffe les matières organiques facilement oxydables, dans des tubes fermés, avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,4, leur transformation en acide carbonique et en eau est complète à une température peu supérieure à 100°.

L'oxydation de ces matières par l'acide nitrique d'une densité de 1,12 à 1,2 exige l'intervention d'une température de 120° à 150°. La naphtaline et l'alcool phénylique ne sont que difficilement oxydés dans ces conditions ; on parvient néanmoins à les oxyder complétement en les chauffant pendant six à huit heures à 150° et finalement à 180°.

On peut fonder sur ces réactions une méthode très-exacte pour doser le soufre, le chlore et le phosphore contenus dans les matières organiques. Un poids de matière variant de 0g,15 à 0g,40 est placé dans une ampoule effilée à ses deux extrémités ; on introduit cette ampoule

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 1. [Nouv. sér., T. XL.] — *Annales de Chimie et de Physique*, T. LX, p. 497. Décembre 1860.

Digitized by Google

dans un tube de verre fermé à un bout, d'un diamètre intérieur de 10 à 12 millimètres et auquel on donne une longueur telle qu'après l'avoir fermé, la partie restée vide égale en capacité la partie remplie d'acide.

L'acide doit posséder une densité de 1,20; sa quantité varie depuis 20 fois jusqu'à 60 fois le poids de la substance.

Quand la matière et l'acide sont introduits dans le tube, on épaissit celui-ci à la lampe, puis on l'étire de manière à former un tube capillaire à parois épaisses; on fait bouillir l'acide, et quand les vapeurs ont complétement chassé l'air, on ferme le tube capillaire. Après le refroidissement, on agite vivement le liquide, de manière à briser les pointes de l'ampoule. Le tube est placé dans un canon en fonte disposé dans une caisse rectangulaire qu'on chauffe à l'aide d'une lampe à gaz de 120° à 140°.

Pour ouvrir le tube, on chauffe au rouge la pointe effilée, après avoir chassé avec précaution la petite quantité de liquide contenue dans la pointe du tube effilé; la pointe se boursoufle et les gaz s'échappent tranquillement.

Dosage du soufre. — Cet élément est contenu sous forme d'acide sulfurique dans le liquide acide que fournit l'opération précédente. On peut précipiter directement cet acide par le chlorure de barium; le précipité renferme des traces de nitrate de baryte; il est donc nécessaire de le traiter par l'acide chlorhydrique et de le laver à l'eau après la calcination.

Tous les composés sulfurés ne peuvent pas être complétement oxydés par ce moyen; quelques-uns se changent en éthers acides de l'acide sulfureux qui ne se transforment qu'incomplétement en acide sulfurique à 120° ou 140°. Les corps les plus réfractaires sont les acides éthyl- et naphtylsulfureux, pour lesquels il faut employer une température de 180° à 200°; il est alors prudent de renoncer à ce procédé. Il vaut mieux dissoudre ces substances dans l'acide nitrique d'une densité de 1,2, neutraliser la liqueur par le carbonate de soude, ajouter un excès de celui-ci, évaporer et fondre au creuset d'argent. On achève l'analyse par les procédés connus.

Dosage du phosphore et de l'arsenic. — Le phosphore est converti, dans l'opération décrite plus haut, en acide phosphorique; on le dose à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien; il en est de même pour l'arsenic.

Dosage du chlore. — Les composés chlorés sont convertis par l'acide nitrique en acide chlorhydrique et en chlore. Pour faire le dosage, on

Digitized by Google

retourne le tube refroidi, de manière à mettre la pointe en bas; on plonge celle-ci dans une solution de sulfite de soude et on la casse avec précaution. On emploie 8 à 10 parties de sulfite de soude pour 1 partie de la substance à analyser et on les dissout dans 40 parties d'eau pour 1 partie d'acide nitrique employé. Le contenu du tube est chassé dans la solution de sulfite, où le chlore se change en acide chlorhydrique.

Lorsque l'équilibre de pression est établi, on chasse une certaine quantité de gaz en chauffant, puis on laisse rentrer le liquide dans le tube; on le lave et on chauffe la liqueur pendant une ou deux heures pour chasser tout l'acide sulfureux. Comme elle est très-acide, il convient de la neutraliser presque entièrement avec du carbonate de soude avant de la précipiter par le nitrate d'argent.

Dosage du brome et de l'iode. — Quand il s'agit de doser le brome, on opère comme dans le cas du chlore; le brome paraît être mis en liberté entièrement par l'acide nitrique.

Dans le cas de l'iode on ouvre le tube en chauffant la pointe au rouge, et, pour que les gaz n'emportent pas une quantité sensible de vapeur d'iode, on a soin de placer le tube dans un mélange réfrigérant avant de l'ouvrir. Le liquide est ensuite introduit avec l'iode dans le vase où se trouve la solution de sulfite de soude.

Dosage des métaux. — La même méthode s'applique avec facilité au dosage de certains métaux; lorsque ceux-ci sont dissous et que la liqueur ne renferme pas d'acide phosphorique, on les précipite par des réactifs appropriés. Quand les métaux se séparent sous forme de combinaisons insolubles, il faut séparer avec le plus grand soin les fragments de verre provenant de la rupture du tube capillaire.

On sait que dans l'analyse des combinaisons sulfurées, le dosage du carbone est souvent entaché d'une erreur provenant du dégagement de l'acide sulfureux; on évite cette erreur en brûlant les matières sulfurées avec du chromate de plomb et en disposant dans la partie antérieure du tube une longue colonne de chromate qu'on ne chauffe qu'au rouge sombre. L'acide sulfureux formé est entièrement absorbé dans la partie antérieure du tube, où il se fixe à l'état de sulfate.

Digitized by Google

CHIMIE ORGANIQUE.

Faits pour servir à l'histoire de l'aldéhyde, par M. H. M. MIASNIKOFF (1).

Le chlorure d'éthylidène (chlorure d'éthyle chloré) ne réagit pas sur l'oxalate d'argent à 100°. Le bromure d'éthylidène au contraire exerce sur ce sel une action si vive qu'il est nécessaire de la modérer par l'addition de naphte, de benzine ou d'éther. Il se produit du bromure d'argent, de l'acide oxalique, de l'aldéhyde et une substance polymère de l'aldéhyde, mais il ne se forme pas d'oxalate d'éthylidène en quantité appréciable.

La substance polymère de l'aldéhyde est huileuse, d'une odeur agréable, plus légère que l'eau, soluble dans beaucoup d'eau et séparable de ce dissolvant par le chlorure de calcium. Les parties analysées avaient passé à la distillation de 60 à 75 et de 75 à 83° (2).

Note préalable sur une combinaison du vinyle, par M. M. MIASNIKOFF (3).

Le bromure d'aldéhydène ou de vinyle C^2H^3Br, étant chauffé à 150-170° dans des tubes scellés, avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, fournit du bromure de potassium et un corps très-volatil plus dense que l'eau. Il ne se dégage pas de gaz à l'ouverture des tubes.

Transformation de l'éthylène monobromé en acétylène, par M. V. SAWITSCH (4).

L'auteur a été conduit, par des expériences antérieures (5), à rechercher l'acétylène dans le produit de la décomposition du bromure d'éthylène par la potasse alcoolique. En effet, une partie de l'éthylène

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 327. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Septembre 1860.

(2) D'après sa composition, ce corps paraîtrait identique avec la substance obtenue par M. Bauer (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 11 mai 1860) par l'action du chlorure de zinc sur l'aldéhyde et qui se produit dans diverses autres circonstances. Toutefois, les points d'ébullition diffèrent d'une manière notable. C. F.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 329. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Septembre 1860.

(4) *Comptes rendus*, T. LII, p. 157. Janvier 1861.

(5) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, 4e année, p. 1.

Digitized by Google

monobromé qui prend naissance dans cette réaction peut perdre, par un excès de potasse, 1 équivalent d'acide bromhydrique et se transformer en acétylène :

$$C^2H^3Br - HBr = C^2H^2. \quad (1)$$

Un essai tenté dans ces conditions ayant réussi, M. Sawitsch a fait réagir l'éthylène monobromé (45 grammes) sur l'amylate de sodium dans un grand matras de verre clos et chauffé au bain-marie.

Au bout d'une heure, il s'était formé un précipité de bromure de sodium et l'alcool amylique était régénéré.

On a ouvert le vase après l'avoir refroidi au moyen d'un mélange de glace et de sel, et on a recueilli plus de 4 litres d'un mélange gazeux qui a été traité par une solution ammoniacale de chlorure cuivreux.

Le précipité rouge obtenu a été décomposé par l'acide chlorhydrique faible; il s'est dégagé un peu moins d'un litre d'un gaz incolore, possédant une odeur particulière et brûlant avec une flamme éclairante.

L'analyse de ce gaz conduit exactement à la formule de l'acétylène obtenu pour la première fois par M. Edm. Davy et étudié par M. Berthelot.

Il prend naissance en vertu de l'équation suivante :

$$C^2H^3Br + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + NaBr + C^2H^2.$$

Préparation du diiodure de méthylène,
par **M. A. W. HOFMANN** (2).

On sait que M. Boutlerow a obtenu le diiodure de méthylène CH^2I^2 par l'action de l'éthylate de potasse sur l'iodoforme. Un procédé plus avantageux pour la préparation de ce corps intéressant consiste à chauffer de l'iodoforme dans des tubes fermés à 150°. L'iodoforme se trouve converti en une masse foncée. Lorsqu'on soumet celle-ci à la distillation avec de l'eau, il passe un liquide oléagineux doué d'une odeur aromatique. On le décolore par la potasse, on le sèche sur le chlorure de calcium et on le distille dans le vide. Ce produit constitue le diiodure de méthylène. Il bout à 180°, mais en se décomposant en partie. Vers 0° il se prend en une masse cristalline.

(1) C = 12; H = 1; O = 16.

(2) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIII, p. 65. Avril 1860.

Digitized by Google

Sur le cyanure d'éthylène et l'acide succinique,
par **M. MAXWEL SIMPSON** (1)

L'acide succinique se trouve vis-à-vis du glycol ou alcool diatomique dans la même relation que l'acide propionique vis-à-vis de l'alcool ordinaire. L'acide propionique pouvant être formé par l'action de la potasse sur le cyanure d'éthyle, on pouvait se demander si, par l'action de la potasse sur le cyanure d'éthylène, de l'acide succinique ou un isomère de l'acide succinique prendrait naissance.

$$\underset{\text{Cyanure d'éthyle.}}{C^4H^5Cy} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 + 2HO = \underset{\text{Propionate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2} + AzH^3$$

$$\underset{\text{Cyanure d'éthylène.}}{C^4H^42Cy} + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 + 4HO = \underset{\text{Succinate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\K^2\end{matrix}\right\}O^4} + 2AzH^3.$$

La réaction indiquée par la dernière équation a été réalisée en effet par l'expérience.

Préparation du cyanure d'éthylène. — On obtient ce corps en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le cyanure de potassium.

Un mélange de 2 équivalents de cyanure de potassium et de 1 équivalent de bromure d'éthylène a été introduit dans un grand ballon avec une quantité suffisante d'alcool d'une densité de 0,840, et soumis à la température du bain-marie. Un réfrigérant de Liebig se trouvait en communication avec le ballon, et était placé de telle sorte que l'alcool contenu pût refluer constamment. Aussitôt que tout le cyanure de potassium a été converti en bromure, on a décanté la liqueur alcoolique et on l'a soumise à la distillation. Un résidu demi-fluide a été obtenu ainsi et a été filtré à 100°. La liqueur filtrée ayant été traitée par une solution saturée de chlorure de calcium, une huile rougeâtre s'est séparée. Ce produit a été lavé à l'éther et exposé pendant quelque temps à une température de 140°, pour chasser le bromure d'éthylène qu'il pouvait renfermer. Ce corps constitue le cyanure d'éthylène. Mais jusqu'ici il n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté. A la température ordinaire, le cyanure d'éthylène constitue une masse demi-solide cristalline d'une couleur brune. Il fond au-dessous de 50°. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et difficilement soluble dans l'éther. On ne peut point le distiller. Néanmoins il supporte une température

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. x, p. 574. Août 1860.

Digitized by Google

assez élevée sans se décomposer notablement. Chauffé avec une dissolution alcoolique de potasse, il dégage de l'ammoniaque. Traité par l'acide nitrique, il forme un corps qui se dépose de l'alcool en longues aiguilles.

Préparation de l'acide succinique. — On a fait réagir le bromure d'éthylène et le cyanure de potassium l'un sur l'autre, et aussitôt que la réaction a été complète, l'alcool a été décanté du bromure de potassium et quelques fragments de potasse solide ont été ajoutés. Le tout ayant été chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie, des torrents d'ammoniaque se sont dégagés. Aussitôt que le dégagement de ce gaz a cessé, on a distillé l'alcool et on a traité le résidu par un excès considérable d'acide chlorhydrique. La liqueur a été évaporée doucement aussi longtemps que les vapeurs acides se sont dégagées, et le résidu a été épuisé par l'alcool absolu. La solution alcoolique filtrée a été évaporée à siccité. La masse sèche ainsi obtenue a été traitée à plusieurs reprises par l'alcool absolu comme on vient de l'indiquer. Le produit sec de ces divers traitements a été ensuite dissous dans l'eau, et la solution a été additionnée de quelques gouttes de nitrate d'argent qui ont occasionné un léger précipité de chlorure d'argent. Ce précipité a été séparé par filtration, et la liqueur filtrée a été exactement neutralisée par l'ammoniaque. L'addition d'un excès de nitrate d'argent a ensuite déterminé la formation d'un précipité abondant, très-soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. Ce sel a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la composition du succinate d'argent. L'acide lui-même possédait toutes les propriétés de l'acide succinique. Il était capable de se sublimer par l'action de la chaleur. Il était soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et sa solution neutralisée a donné un précipé rouge-brun avec le perchlorure de fer.

On voit par ce qui précède qu'on peut obtenir l'acide succinique avec le glycol, de la même manière qu'on peut obtenir l'acide propionique avec l'alcool ordinaire; car le bromure d'éthylène, le point de départ de la préparation de l'acide succinique, peut être dérivé du glycol.

Nouvel acide obtenu par l'oxydation de la nitrobenzine, par MM. CLOEZ et GUIGNET (1).

Un mélange d'acide nitrique et de bichromate de potasse attaque facilement la nitrobenzine du commerce à la température de l'ébulli-

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 104. Janvier 1861.

Digitized by Google

tion. L'opération est terminée quand la couleur orangée du bichromate a disparu pour faire place à la couleur verte du nitrate de chrome. Le produit de la réaction est un acide.

Le nouvel acide étant soluble dans la nitrobenzine à l'aide de la chaleur, se dépose par le refroidissement en petits cristaux blancs qui restent en suspension dans l'excès de nitrobenzine employée dans la réaction. On sépare cette nitrobenzine par décantation et on l'agite avec un excès d'ammoniaque qui dissout le nouvel acide, et un autre acide qui ressemble à l'acide picrique.

La solution est précipitée par l'acide chlorhydrique ; le nouvel acide se dépose, on le lave à l'eau distillée afin d'enlever le sel ammoniac et l'acide jaune.

La dissolution de nitrate de chrome est traitée de la même manière.

Le nouvel acide est incolore, d'une saveur piquante et un peu amère ; il se présente en fines aiguilles fusibles et volatiles. Il est peu soluble dans l'eau ; mais il se dissout aisément dans l'alcool, dans l'éther et même dans la nitrobenzine.

Son analyse conduit à la formule : $C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{6}$.

Si l'étude des sels et des dérivés de cet acide confirme la formule précédente, il devra être regardé comme un produit d'oxydation de l'acide nitro-cinnamique : $C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$.

Cet acide se produit également lorsqu'on traite la nitrobenzine par du permanganate de potasse.

Sur la recherche des acides de la bile et sur la transformation qu'éprouvent ces acides dans le sang, par M. J. NEUKOMM (1).

La question de savoir si les acides de la bile subissent une transformation lorsqu'ils passent dans le torrent de la circulation, ou si, au contraire, ils sont éliminés sans modification par les urines, a été étudiée par plusieurs expérimentateurs, qui sont arrivés à des résultats contradictoires. Ces divergences ont engagé M. Neukomm à répéter les expériences de M. Kühne (2) et à comparer la méthode proposée par M. Hoppe (3), pour la recherche des acides de la bile, avec la méthode ordinaire.

L'auteur a commencé par s'assurer des limites de la réaction indi-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVI, p. 30. [Nouv. sér., t. XL.] Octobre 1860.

(2) W. Kühne, *Virchow's Archiv.*, t. XIV, p. 310.

(3) Hoppe, *Virchow's Archiv.*, t. XIII, p. 101.

Digitized by Google

quée par M. Pettenkofer. La solution des acides de la bile (3cc), mélangée avec les 2/3 de son volume d'acide sulfurique concentré, et additionnée d'une goutte d'une solution de sucre au 10e, a été chauffée à 70 ou 75°. Avec 0,4 % d'acide cholique, il s'est produit une belle coloration pourpre violacé; avec 0,1 % la coloration était encore pourpre; avec 1/25 % le mélange n'offrait plus qu'une faible teinte rouge de vin, et avec 0,01 % une légère nuance jaune. L'acide glycocholique, à concentration égale, donne des colorations analogues, mais notablement plus faibles. Ces réactions n'ont pas une intensité assez constante pour qu'il soit possible de les employer pour la détermination quantitative des acides de la bile.

On peut rendre cette méthode encore plus sensible en la modifiant de la manière suivante : On mélange, dans une capsule de porcelaine, une goutte du liquide à essayer avec une goutte d'acide sulfurique étendu (4 parties d'eau pour 1 d'acide) et une trace de solution de sucre, puis on chauffe doucement sur la flamme d'une lampe à alcool. Avec 0mgr,06 des acides de la bile, on peut développer de la sorte une magnifique coloration violet pourpre.

L'urine normale renferme des substances qui produisent souvent, avec l'acide sulfurique, une coloration rouge, quelquefois aussi violette, pouvant faire croire à la présence des acides de la bile. En ajoutant à l'urine 1/3 % d'acide glycocholique, on n'a obtenu, par les procédés indiqués, qu'une coloration tout à fait douteuse.

La méthode de M. Hoppe n'a donné que des résultats peu nets, même en employant des quantités notables des acides de la bile. Cette méthode consiste à faire bouillir l'urine avec un lait de chaux jusqu'à réduction aux 2/3 du volume primitif, à filtrer à chaud, et à évaporer au 10e de ce volume environ; puis à ajouter un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, à faire bouillir pendant une demi-heure, et à ajouter 6 à 8 fois le volume d'eau. Il se dépose des flocons bruns qui se dissolvent dans l'alcool concentré, en laissant une matière d'apparence humique. La solution brune décolorée par le charbon de sang fraîchement calciné abandonne après évaporation un résidu jaunâtre.

C'est ce résidu, dissous dans de l'eau alcalisée par la soude, qui est traité, comme l'a indiqué M. Pettenkofer, par l'acide sulfurique et le sucre.

On arrive à des résultats beaucoup meilleurs en précipitant les acides de la bile par le sous-acétate de plomb, en lavant le précipité après plusieurs heures, en le desséchant après addition d'une solution de carbonate de soude, et en extrayant les sels de soude des acides de la

Digitized by Google

bile par l'alcool absolu. Le résidu obtenu par l'évaporation de cette solution alcoolique est soumis à la réaction de M. Pettenkofer. On peut aussi décomposer le précipité par l'hydrogène sulfuré; mais le sulfure de plomb retient avec opiniâtreté une certaine quantité des acides de la bile, et ne les cède qu'à l'alcool.

Le procédé précédent a permis de reconnaître 0gr,005 d'acide cholique dissous dans 1 litre d'eau, et la limite de sensibilité de la réaction n'était pas encore atteinte. Quant à l'acide glycocholique, à égale dilution, il n'est pas précipité d'une manière suffisante pour produire une coloration caractéristique. Quand il y en a 0gr,01 par litre de solution, on obtient une légère coloration pourpre, et pour 0gr,02 par litre, la coloration devient très-intense.

Le même procédé s'applique avec une sensibilité presque égale aux urines renfermant les acides de la bile. Il faut seulement avoir soin de débarrasser l'urine des sels inorganiques avant la précipitation par le sous-acétate de plomb. C'est ce qu'on fait en évaporant ce liquide jusqu'à la consistance d'un sirop épais, extrayant le résidu par l'alcool ordinaire, évaporant, reprenant le nouveau résidu par l'alcool absolu, chassant l'alcool, dissolvant les matières solides dans une petite quantité d'eau pour précipiter ensuite la liqueur par le sous-acétate de plomb.

En examinant les urines d'ictériques et les urines de chiens dans les veines desquels on avait injecté des solutions de glycocholate de soude, l'auteur est arrivé à la conclusion que, contrairement à l'opinion de M. Kühne, les acides de la bile sont modifiés dans le torrent de la circulation et qu'il n'en passe que des quantités très-faibles dans les urines.

Dans certains cas les acides de la bile paraissent donner naissance aux matières colorantes de la bile.

M. Neukomm a bien constaté la présence de traces des acides de la bile dans les urines d'ictériques; mais les quantités trouvées n'étaient nullement en rapport avec la sécrétion de la bile. Des expériences directes faites sur les chiens ont d'ailleurs été très-concluantes; dans la plupart des cas, on n'a pas trouvé dans les urines trace de l'acide glycocholique injecté dans les veines.

Il est probable que M. Kühne aura été induit en erreur par les colorations rouges dont il a été question plus haut, et qui se produisent souvent lorsqu'on mélange l'urine avec l'acide sulfurique.

Digitized by Google

Recherches sur la berbérine, par **M. L. HENRY** (1).

La berbérine, préparée d'après les indications données par M. Fleitmann, a donné à l'analyse des nombres s'accordant parfaitement avec la formule $C^{42}H^{19}AzO^{10}$ (subtance séchée de 120 à 140°). L'auteur a obtenu les combinaisons suivantes :

Le *bromhydrate*, par l'action de l'acide bromhydrique. Aiguilles cristallines d'un jaune pâle, solubles dans l'eau et dans l'alcool, renfermant à 100° $C^{42}H^{19}AzO^{10},HBr$.

L'*iodhydrate* s'obtient de même; il se présente en aiguilles d'un jaune rougeâtre, peu solubles dans l'eau froide. Sa composition est analogue à celle du bromhydrate.

Le *ferrocyanure* se précipite lorsqu'on ajoute une solution de cyanure jaune à du chlorhydrate de berbérine. Peu soluble dans l'alcool et dans l'eau, même à froid, il se présente en aiguilles microscopiques d'un vert brunâtre, renfermant (à 100-120°) $2(C^{42}H^{19}AzO^{10},HCy) + FeCy$.

Le *ferricyanure* $3(C^{40}H^{19}AzO^{10},HCy) + Fe^2Cy^3$, ressemble au ferrocyanure; il est jaune quand il est humide, et vert lorsqu'il est complétement sec.

Avec le chlorure d'or, la berbérine forme un précipité brun amorphe, décomposable à la lumière, légèrement soluble dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, et renfermant $C^{42}H^{19}AzO^{10}.HCl + AuCl^3$.

Le *picrate* cristallise en lamelles d'un jaune d'or, insolubles dans l'alcool à froid, peu solubles à chaud.

Le *succinate acide* forme des aiguilles brunâtres, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et qui contiennent (à 100°) $C^{42}H^{19}AzO^{10},2HO,C^8H^4O^6$.

Tartrate acide $C^{42}H^{19}AzO^{10},2HO,C^8H^4O^{10} + HO$: Aiguilles soyeuses d'un jaune verdâtre renfermant une molécule d'eau qui est chassée à 100°.

Oxalate acide : Petites aiguilles brunâtres groupées en mamelons.

Cyanhydrate. En traitant le chlorhydrate de berbérine par le cyanure de potassium, on voit la liqueur se colorer en rouge foncé; il se forme en même temps un précipité floconneux qui, purifié par cristallisation dans l'alcool, se présente sous forme de lamelles rhomboïdales d'un jaune brunâtre, peu solubles dans l'eau, un peu plus solubles dans l'alcool, surtout à chaud, et renfermant $C^{42}H^{19}AzO^{10},HC^2Az$.

Le cyanhydrate, traité par l'acide azotique concentré, fournit une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 132. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Août 1860.

Digitized by Google

substance rouge foncé, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques d'un beau rouge, avec reflet orangé. C'est, d'après M. Henry, du cyanhydrate de nitroberbérine.

Le *sulfocyanhydrate* peut être obtenu en aiguilles d'un jaune verdâtre ou brunâtre, solubles à la température ordinaire, dans 4500 parties d'eau et dans 470 parties d'alcool.

Le chlorhydrate de berbérine forme des combinaisons cristallisables, pour la plupart jaunes et solubles dans l'eau, avec les chlorures de divers métaux, par exemple avec ceux de magnésium, de manganèse, de zinc, de cadmium, d'urane, de fer, d'étain, d'antimoine, etc.

Le *chlorure double de platine et de berbérine* contient

$$C^{42}H^{19}AzO^{10},HCl + PtCl^2,$$

Par l'action du brome sur la berbérine aqueuse en solution étendue, on a obtenu du bromhydrate de berbérine et une matière résineuse précipitable par l'ammoniaque.

En chauffant au bain-marie, dans un appareil disposé de manière à faire refluer les vapeurs, de la berbérine en solution alcoolique concentrée avec de l'iodure d'éthyle, on a obtenu de l'iodhydrate d'éthylberbérine $C^{42}H^{18}(C^4H^5)AzO^{10},HI$.

Avec l'iodure d'amyle, il s'est séparé simplement de l'iodhydrate de berbérine.

Sur la tyrosine, par M. G. STAEDELER (1).

MM. Staedeler et Frerichs avaient déjà annoncé la présence de la tyrosine dans l'organisme de divers animaux, soit à l'état pathologique, soit à l'état de santé (2). M. Staedeler a reconnu depuis, en faisant porter ses expériences sur des représentants de toutes les classes d'animaux, à l'exception des infusoires, que la leucine se trouve aussi en abondance dans les animaux inférieurs et qu'elle est fréquemment accompagnée de tyrosine. La recherche de ces corps était exécutée de la manière suivante: l'animal encore vivant était broyé avec du verre pilé et de l'alcool, le mélange chauffé au bain-marie et la liqueur alcoolique exprimée. Le résidu était mis en digestion avec de l'eau à 50 ou 60° pendant une heure, et exprimé de nouveau. Après évaporation de l'alcool, les deux liqueurs réunies étaient précipitées par le sous-acétate de plomb. La

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 57. [Nouv. sér., T. XL.] Octobre 1860.

(2) *Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich*, T. III, p. 145, et T. IV, p. 80.

Digitized by Google

liqueur filtrée, traitée par l'hydrogène sulfuré et évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, laissait déposer des cristaux de tyrosine mélangés de leucine.

La tyrosine employée pour ces recherches a été préparée avec la corne de bœuf à l'aide du procédé suivant : De l'acide sulfurique étendu (1 volume d'acide pour 4—4,5 volumes d'eau) est porté presque à l'ébullition dans une chaudière de cuivre; la corne est introduite à l'état de copeaux (1 partie de corne pour 2 d'acide), et le mélange maintenu à l'ébullition pendant environ 16 heures, avec renouvellement de l'eau évaporée. On peut opérer sur 3 kilogrammes de corne à la fois. La décomposition achevée, on étend la liqueur du double de son volume d'eau et on la rend alcaline au moyen d'un lait de chaux. On filtre; on exprime le résidu et on le lave à l'eau bouillante. Les liqueurs filtrées laissent déposer du protoxyde de cuivre, ou bien, lorsqu'on les fait bouillir, du sulfure de cuivre. Après évaporation aux 2/3 du volume de l'acide sulfurique étendu employé primitivement, on neutralise par l'acide sulfurique, et on recueille, au bout de 12 heures de repos, un abondant dépôt de tyrosine mélangée de sulfate de chaux et de sulfure de cuivre.

Par concentration des eaux mères on obtient une nouvelle portion de tyrosine mélangée de leucine; ces deux substances sont séparées par l'eau froide.

La tyrosine impure est broyée avec une lessive étendue de soude caustique, puis chauffée et filtrée; le résidu est traité une seconde fois de la même manière, et enfin lavé à l'eau. La chaux dissoute est précipitée dans la liqueur filtrée par le carbonate de soude; la liqueur est filtrée de nouveau, neutralisée à peu près par l'acide sulfurique, et ensuite sursaturée par l'acide acétique. La tyrosine se sépare immédiatement et la liqueur se prend presque en masse. Après 12 heures, on exprime la tyrosine; on la lave à l'eau froide, et on la dissout dans de l'ammoniaque assez concentrée. Par évaporation de l'ammoniaque, on l'obtient cristallisée en croûtes et en aiguilles jaunâtres.

Ce procédé fournit environ 4 parties de tyrosine pour 100 parties de corne. La tyrosine retient avec opiniâtreté une petite quantité d'une matière sulfurée qu'on ne parvient à lui enlever qu'en ajoutant à sa solution froide ou tiède du sous-acétate de plomb; dans la liqueur filtrée on précipite l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré (1).

(1) La leucine peut retenir de même une substance sulfurée, et l'on peut trouver jusqu'à 12 % de soufre dans la leucine incolore et parfaitement cristallisée.

Digitized by Google

La tyrosine se dissout dans 150 parties d'eau bouillante, et dans 1900 parties d'eau à 16°. Elle est insoluble dans l'éther et peu soluble dans l'alcool.

L'acétate neutre et le sous-acétate de plomb ne précipitent pas sa solution. Mais si l'on ajoute une petite quantité d'ammoniaque à la solution mélangée de sous-acétate de plomb, on voit se produire un précipité renfermant de la tyrosine unie à du plomb. L'acétate mercurique précipite la tyrosine en combinaison avec le mercure, dans une liqueur préalablement additionnée de sous-acétate de plomb. Le liquide filtré ne renferme plus que des traces de tyrosine.

Une solution de tyrosine portée à l'ébullition avec de l'azotate mercurique se colore en rouge, et laisse déposer un précipité brun rouge. Lorsque celui-ci s'est séparé la liqueur devient incolore (1).

Une autre réaction remarquable de la tyrosine est celle indiquée par M. Piria (2); on l'observe facilement de la manière suivante : On mouille la tyrosine dans une capsule de porcelaine, avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et on chauffe sur une lampe à alcool. La tyrosine se dissout en produisant une coloration passagère. On ajoute un peu d'eau, puis un lait de carbonate de baryte, jusqu'à disparition de la réaction acide. On fait bouillir, on filtre, et on ajoute goutte à goutte une solution étendue de perchlorure de fer qui produit dans la liqueur une belle coloration violette. Il faut avoir soin que la tyrosine ne soit pas mélangée de trop grandes quantités de leucine.

Combinaisons de la tyrosine avec les bases. La tyrosine chasse à l'ébullition l'acide carbonique des terres alcalines et forme avec elles des combinaisons amorphes ou cristallisées possédant une forte réaction alcaline.

Une solution étendue de soude, saturée de tyrosine et filtrée après plusieurs jours n'est pas précipitée par l'alcool; elle renferme une combinaison qui n'a pas été isolée, mais qui, d'après les résultats donnés par l'analyse de la solution, est représentée par la formule $C^{18}H^{9}Na^{2}AzO^{6}$.

Une solution de baryte, saturée à une douce chaleur, laisse déposer, lorsqu'on y ajoute de la tyrosine, un précipité cristallin lourd, formé de prismes épais souvant maclés, peu solubles dans l'eau, surtout à chaud. La solution aqueuse offre une forte réaction alcaline et est précipitée par l'alcool.

(1) Cette réaction a été indiquée par M. R. Hofmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXXVII, p. 123.)

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXXII, p. 251.

Digitized by Google

Cette combinaison, séchée sur l'acide sulfurique, renferme :

$$C^{16}H^{9}Ba^{2}AzO^{6} + 4HO;$$

elle ne perd son eau de cristallisation qu'au-dessus de 130° et peut être chauffée à 180°, sans que la tyrosine qu'elle renferme soit altérée.

En faisant bouillir de la tyrosine avec du carbonate de baryte en suspension dans l'eau, on obtient une combinaison barytique renfermant probablement :

$$C^{18}H^{10}BaAzO^{6}.$$

La chaux paraît se combiner avec la tyrosine dans les mêmes proportions que la baryte.

L'argent aussi fournit deux combinaisons. Si l'on ajoute à une solution concentrée d'azotate d'argent, en agitant constamment, une dissolution saturée de tyrosine dans l'ammoniaque, de telle manière que le mélange n'ait jamais l'odeur de l'ammoniaque, il se produit un précipité amorphe, lourd, globulaire.

Quand on a ajouté une certaine quantité de la solution ammoniacale de tyrosine, la précipitation cesse; en neutralisant par l'acide azotique, on obtient alors un autre composé argentique, sous forme d'une poudre cristalline pesante. Ces deux corps sont peu solubles dans l'eau ; ils bleuissent le papier de tournesol rouge. L'acide azotique et l'ammoniaque les dissolvent facilement. Le composé cristallin renferme :

$$C^{18}H^{10}AgAzO^{6} + Aq$$

et le précipité amorphe

$$C^{18}H^{9}Ag^{2}AzO^{6} + 2Aq.$$

Combinaisons de la tyrosine avec les acides. En sursaturant avec la tyrosine de l'acide chlorhydrique étendu, et en laissant la liqueur déposer toute la tyrosine non combinée, on obtient un liquide qui n'est troublé ni par l'alcool, ni par l'éther, et qui abandonne à l'évaporation de l'acide chlorhydrique et le sel cristallin $C^{18}H^{11}AzO^{6},HCl$. Ce même sel se produit en abondance lorsqu'on dissout de la tyrosine dans de l'acide chlorhydrique concentré. Il se dépose à l'état cristallin. Il est très-acide; l'eau le décompose en tyrosine qui se sépare et en une combinaison plus acide qui se dissout.

Lorsqu'on ajoute à de la tyrosine en suspension dans l'eau de l'acide azotique par petites portions, elle ne se colore pas, même si l'on chauffe, aussi longtemps que l'acide n'est pas en excès. Après cristallisation de l'excès de tyrosine, on obtient une solution qui se décompose

Digitized by Google

partiellement en se colorant en rouge, et qui abandonne de petits cristaux aciculaires renfermant probablement

$$C^{18}H^{11}AzO^6,HO,AzO^5$$

L'acide sulfurique, mis en contact avec un excès de tyrosine, fournit des aiguilles fines solubles dans l'eau, mais se décomposant rapidement avec dépôt de tyrosine. La composition de ce sel est représentée par la formule

$$C^{18}H^{11}AzO^6,2HO,S^2O^6$$

Nitrotyrosine. Ce corps s'obtient en dissolvant l'azotate de nitrotyrosine, décrit par M. Strecker (1), dans l'eau et en ajoutant, goutte à goutte, autant d'ammoniaque qu'il est possible d'en introduire dans la liqueur sans que cette dernière rougisse. La nitrotyrosine se sépare en flocons volumineux qui s'agrégent en un précipité cristallin jaune de soufre clair. La nitrotyrosine, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, très-peu soluble dans l'eau froide, est soluble dans les alcalis en les colorant en rouge. Les acides minéraux étendus la dissolvent aussi. Sa composition est exprimée par la formule :

$$C^{18}H^{10}(AzO^4)AzO^6$$

Elle se combine avec les bases et avec les acides comme la tyrosine. L'auteur décrit l'azotate $[C^{18}H^{10}(AzO^4)AzO^6,HO,AzO^5]$, le chlorhydrate et le sulfate $[2C^{18}H^{10}(AzO^4)AzO^6,2HO,S^2O^6]$ de nitrotyrosine, et les combinaisons de ce corps avec l'argent et le barium.

Dinitrotyrosine. Lorsqu'on n'a pas employé, pour la préparation de l'azotate de nitrotyrosine, les proportions d'acide azotique, d'eau et de tyrosine convenables, il peut arriver qu'on n'obtienne pas trace de ce composé. La solution, évaporée et reprise par l'eau bouillante, après avoir été épuisée par l'eau froide, abandonne, par refroidissement, des lamelles cristallisées jaunes d'or de dinitrotyrosine. Le même corps s'obtient en évaporant à une douce chaleur l'azotate de nitrotyrosine avec parties égales d'eau et d'acide azotique d'une densité de 1,3. Il se produit en même temps de l'acide oxalique et divers autres corps non encore étudiés.

La dinitrotyrosine $C^{18}H^9(AzO^4)^2AzO^6$ est un corps assez stable ne se combinant pas avec les acides, se combinant très-facilement avec les bases et formant, avec la chaux et avec la baryte, de très-belles combinaisons cristallisées en jaune et en rouge ($C^{18}H^7Ca^2(AzO^4)^2AzO^6 + 6Aq$ et $C^{18}H^7Ba^2(AzO^4)^2AzO^6 + 4Aq$). On a obtenu ces corps en traitant par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXIII, p. 70.

Digitized by Google

l'ammoniaque une solution de dinitrotyrosine mélangée de chlorure de calcium ou de chlorure de barium. L'auteur a préparé encore les combinaisons de la dinitrotyrosine avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, la magnésie, le plomb et l'argent.

Erythrosine, hématoïdine et matière colorante de la bile. M. Staedeler désigne par le nom d'érythrosine la matière rouge qui se produit si facilement par l'oxydation de la tyrosine à l'aide de l'acide azotique. Elle dérive directement de la tyrosine et non pas de la nitrotyrosine, car la nitrotyrosine peut être soumise à l'ébullition avec l'acide azotique sans qu'il se produise une coloration rouge. Cette matière colorante présente une certaine analogie avec l'hématine, et l'auteur, sans affirmer qu'il en est ainsi, pense qu'elle pourrait être identique avec l'hématoïdine de M. Robin, substance pour laquelle il propose la formule

$$C^{30}H^{18}Az^{2}O^{6}.$$

La biliphéine pourrait peut-être se formuler, d'après lui :

$$C^{30}H^{18}Az^{2}O^{8};$$

elle ne différerait de l'hématoïdine que par O^{2} qu'elle renfermerait en plus.

Acide tyrosisulfurique. En dissolvant de la tyrosine dans 4 ou 5 fois son poids d'acide sulfurique concentré, et en chauffant le mélange pendant une heure environ, on obtient une liqueur brune qui se décolore par l'addition de l'eau. Cette liqueur, traitée par le carbonate de baryte, concentrée par évaporation, et précipitée par l'acide sulfurique, fournit une solution d'acide tyrosisulfurique. Une notable portion du même acide est précipitée avec le sulfate de baryte et peut s'extraire par l'eau bouillante.

L'acide tyrosisulfurique se sépare de ses dissolutions d'abord à l'état cristallin et sans eau de cristallisation ($HO,C^{18}H^{10}AzO^{5},S^{2}O^{6}$), et plus tard à l'état amorphe, combiné avec 4 molécules d'eau. La modification amorphe est bien plus soluble que la modification cristalline. Les solutions de l'acide hydraté abandonnent l'acide anhydre lorsqu'on les additionne d'acide chlorhydrique.

L'acide tyrosisulfurique présente une forte réaction acide. Il prend une belle coloration violette avec le perchlorure de fer. Ses sels sont amorphes et en général solubles dans l'eau ; ceux qui sont solubles se colorent en violet avec le perchlorure de fer, comme l'acide. L'azotate d'argent et l'acétate de plomb ne les précipitent pas ; mais le sous-acétate de plomb y produit un précipité blanc volumineux.

Digitized by Google

Les sels de baryte ($BaO,C^{18}H^{10}AzO^5,S^2O^6 + 4Aq$), de chaux et d'ammoniaque ont été préparés par l'auteur.

En chauffant le mélange d'acide sulfurique et de tyrosine plus fortement et plus longtemps, et en traitant le produit comme précédemment, on obtient un sel de baryte qui n'est pas acide comme le tyrosisulfate, mais neutre, et qui s'en distingue en outre par une saveur sucrée. Il présente toutefois la même composition que ce dernier et se colore également en violet avec le perchlorure de fer. Il semblerait donc renfermer une simple modification isomérique de l'acide tyrosisulfurique.

Les résultats sont différents lorsqu'on augmente la proportion d'acide sulfurique relativement à la tyrosine et lorsqu'on chauffe longtemps et fortement à l'aide d'une lampe à alcool. Il se produit alors des acides bibasiques dont les sels de baryte se colorent encore en violet sous l'influence du perchlorure de fer, mais présentent des propriétés très-différentes de celles des composés mentionnés plus haut.

Le premier, qui se dépose en petites concrétions incolores, et qui possède une réaction alcaline, renferme :

$$2BaO,C^{18}H^9AzO^4,S^2O^6 + 6Aq.$$

Un second sel se présente en croûtes amorphes ; sa solution dans l'eau bouillante se prend en masse gélatineuse par refroidissement, lorsqu'elle est concentrée. Enfin il en existe un troisième en petits cristaux groupés en rose.

Action du chlore sur la tyrosine. En traitant par le chlore la tyrosine en suspension dans l'eau, ou mieux encore en ajoutant par petites portions du chlorate de potasse dans une solution chlorhydrique de tyrosine, on voit la liqueur se colorer en rouge de vin; il se sépare ensuite des flocons résineux qui finissent par se transformer en une huile pesante tombant au fond du vase. Si l'on distille le mélange, il passe, avec les vapeurs d'eau, de l'acétone chlorée; il reste une masse résineuse qui, traitée de nouveau par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, se transforme en chloranile (quinone perchlorée) $C^{12}Cl^4O^4$ (1). La tyrosine renferme, d'après ce mode de décomposition, les groupes quinone, acétyle et méthyle.

(1) Les lamelles cristallines obtenues par M. Schwanert (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CII, p. 228) en traitant la leucine par le chlore, et qui n'étaient autre chose que du chloranile, s'étaient produites sans doute grâce à un mélange de tyrosine. La leucine pure n'en fournit pas.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE.

Influence de la pression sur quelques phénomènes physiques et chimiques, par **M. P. A. FAVRE** (1).

M. Favre a étudié l'influence de la pression sur l'électrolyse et conclut de ses expériences que la pression n'exerce aucune influence directe sur l'électrolysation du liquide, dont la conductibilité reste la même. L'électrolyse se produit encore sous une pression de 86 atmosphères.

L'auteur a constaté un ralentissement notable dans l'action de l'acide sulfurique sur le zinc à mesure que la pression augmente ; ce ralentissement provient de l'adhérence de l'hydrogène à la surface du zinc, adhérence d'autant plus forte que la pression est plus considérable, et qui diminue de plus en plus la surface de contact.

Ces résultats infirment par conséquent ceux qui ont été annoncés par MM. Babinet et Békétoff, concernant l'arrêt de l'électrolyse par suite de la pression de l'hydrogène mis en liberté dans un espace hermétiquement clos.

L'auteur a répeté les expériences de M. Békétoff relatives à l'action réductrice de l'hydrogène sous une forte pression, et a obtenu les mêmes résultats. En opérant sous une pression de 60 atmosphères il a pu, dans un temps comparativement très-court, réduire par l'hydrogène une quantité notable de sulfate d'argent en suspension dans l'eau.

La solubilité du sulfate de soude, du sulfate de potasse, du sulfate de zinc et du chlorure de sodium n'est pas diminuée par la pression, car leurs dissolutions saturées ne cristallisent pas lorsqu'elles sont soumises à cette action.

Le sulfate de soude, le seul sel examiné à ce point de vue, est notablement plus soluble dans l'eau comprimée. En effet, 0g,338 de ce sel sont entrés en dissolution dans 11 centimètres cubes d'eau complétement saturée à 16°,5 de sulfate de soude et soumise à une pression de 30 atmosphères.

Les gaz hydrogène et oxygène qui proviennent de la décomposition de l'acide sulfurique par le zinc, et qui sont confinés dans un espace étroit sont sans action l'un sur l'autre sous une pression qui atteint 70 à 80 atmosphères. Aucune odeur n'accuse la présence de l'ozone.

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 1027. Décembre 1860.

Digitized by Google

Le liquide au sein duquel se dégagent les gaz n'en retient qu'une quantité minime qui, lorsqu'on fait cesser la pression, se dégage lentement à l'air par petites bulles se formant à la surface des électrodes. Le dégagement est activé par l'agitation et faiblement aussi par le noir de platine. Le gaz bleuit le papier ozonométrique et blanchit le sulfure de plomb.

Sur la cohésion moléculaire de quelques liquides et sur le rôle qu'elle joue dans les réactions chimiques, par **M. D. MENDÉLÉEF.**

Il s'est glissé dans l'extrait que nous avons donné de ce travail T. III, p. 33) une faute qu'il importe de rectifier. On mentionne à la page 34 (2e alinéa en remontant) les relations qui existent entre la cohésion moléculaire et le coefficient de dilatation. *Au lieu de* coefficient de dilatation, *il faut lire* coefficient de variation de densité.

CHIMIE MINÉRALE.

Action de l'hydrogène, de l'oxygène et du chlorate de potasse sur le perchlorure de phosphore, par **M. E. BAUDRIMONT** (1).

Quand on fait passer dans un tube de verre chauffé au rouge de l'hydrogène sec et de la vapeur de perchlorure de phosphore, il se forme de l'acide chlorhydrique, du protochlorure de phosphore, du phosphore ordinaire qui passe à l'état de phosphore rouge, et de l'hydrogène phosphoré gazeux.

A la température du rouge sombre, l'oxygène sec agit sur la vapeur de perchlorure de phosphore pour donner du chlore, de l'acide phosphorique et du chloroxyde de phosphore PCl^3O^2. La réaction est accompagnée d'une belle lumière phosphorescente.

Quand on traite trois équivalents de perchlorure de phosphore par un équivalent de chlorate de potasse, il y a immédiatement liquéfaction du mélange; il se dégage d'abord de l'acide hypochloreux ou hypochlorique, et bientôt du gaz chlore; il reste dans le vase du chlorure du potassium en suspension dans du chloroxyde de phosphore.

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 823. Novembre 1860.

Digitized by Google

Action du zinc métallique sur une solution de sulfate de fer, par **M. F. MUCK** (1).

Du zinc métallique laissé pendant quelques semaines en contact avec une solution moyennement concentrée de sulfate de fer, a précipité de cette solution une poudre jaune d'ocre renfermant, après lavage et décantation à 100° :

Peroxyde de fer	73,51
Acide sulfurique	5,94
Eau	18,01
Oxyde de zinc	3,61
	101,07

Sur l'acide hyponiobique, par **M. H. ROSE** (2).

L'acide hyponiobique offre beaucoup de ressemblance avec l'acide niobique, de manière qu'il est difficile de les distinguer. On ne peut transformer par aucun moyen d'oxydation l'acide hyponiobique en acide niobique et l'on ne connaît que peu de moyens propres à réduire ce dernier corps en acide hyponiobique; encore n'y réussit-on que très-incomplétement. Voici les procédés à l'aide desquels on peut préparer l'acide hyponiobique :

1° On décompose par l'eau le chloride hyponiobique (3).

2° On fond avec du bisulfate de potasse les minéraux qui contiennent l'acide hyponiobique, à savoir les *columbites* de Bodenmais en Bavière et celles de l'Amérique septentrionale, la *samarskite*, l'*euxénite*, la *fergusonite*, la *tyrite*, etc., et l'on traite la masse fondue par l'eau. Dans les columbites l'acide hyponiobique se trouve en combinaison avec des bases et y constitue le seul élément électronégatif; dans les autres minéraux cités on rencontre indépendamment de l'acide hyponiobique d'autres acides ou des oxydes capables de se combiner aux bases. Il est donc plus difficile de préparer l'acide hyponiobique pur avec ces derniers minéraux qu'avec les columbites, et c'est là la raison pour laquelle on a pris récemment un acide hyponiobique impur extrait de ces minéraux pour l'oxyde d'un nouveau métal.

3° On obtient de l'acide hyponiobique en fondant de l'acide niobique

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 431. 1860. N° 15.

(2) *Monatsbericht der K. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, Juin 1860, p. 296.

(3) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 7.

Digitized by Google

pendant longtemps avec du bisulfate d'ammoniaque. Cependant on ne parvient guère à réduire par ce moyen plus d'un tiers de l'acide niobique. Les autres sels ammoniacaux exercent un pouvoir réducteur plus faible encore.

La chaleur seule, même la température du rouge blanc, n'exerce aucune action modifiante soit sur l'acide niobique, soit sur l'acide hyponiobique; mais l'hydrogène à la température du rouge les réduit à la surface. Cette réduction, très-insignifiante d'ailleurs, se manifeste par une coloration noirâtre, qui peut servir à distinguer les deux acides du niobium de l'acide tantalique, l'hydrogène n'agissant pas sur ce dernier corps.

Le seul moyen de transformer les acides niobique et hyponiobique l'un dans l'autre consiste à les mélanger avec du charbon et à traiter le mélange par le chlore. On peut préparer alors le chloride niobique ou hyponiobique, et en décomposant ces combinaisons avec de l'eau on obtient les acides correspondants.

Si l'on traite la dissolution d'un hyponiobate alcalin avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu et du zinc, il se produit la même coloration bleue qui se manifeste dans le cas des niobates, seulement elle se produit plus rapidement.

L'acide hyponiobique, de quelque manière qu'il soit préparé, est toujours blanc, et devient jaune lorsqu'on le chauffe. Précipité par l'ammoniaque et chauffé au rouge, l'acide hyponiobique forme des morceaux cohérents d'un grand éclat, et ressemble alors beaucoup à l'acide titanique, qu'on prépare de la même manière. Il se comporte envers les alcalis et les acides presque exactement comme le font les acides tantalique et niobique.

L'acide hyponiobique est précipité des dissolutions d'hyponiobate d'alcali par l'acide sulfurique étendu. Non calciné il peut se dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, mais une addition d'eau le précipite. Tous les sels hyponiobiques sont décomposés lorsqu'on les fond avec du bisulfate de potasse. L'acide chlorhydrique précipite complétement l'acide hyponiobique de ses dissolutions alcalines. Cependant en chauffant pendant longtemps l'hyponiobate de soude sec avec de l'acide chlorhydrique concentré et en ajoutant de l'eau ensuite, on réussit, en répétant plusieurs fois cette opération, à dissoudre complétement l'acide hyponiobique. On peut le précipiter de cette dissolution par l'ammoniaque.— Les acides arsénique, oxalique, tartrique, racémique et citrique n'exercent aucune action sur la dissolution d'un hyponiobate d'alcali; les acides azotique et acétique en précipitent de l'acide

Digitized by Google

hyponiobique. L'acide phosphorique produit seulement un précipité dans une dissolution concentrée d'hyponiobate de soude; il n'agit pas sur des dissolutions étendues. L'acide cyanhydrique étendu donne immédiatement un précipité, et c'est là un caractère qui distingue l'acide hyponiobique des acides niobique et tantalique. Les acides gallotannique et gallique n'agissent pas sur les hyponiobates en dissolution; mais aussitôt qu'on ajoute de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, il se produit un précipité orange. La présence de l'acide tartrique empêche la production de ce précipité.

Comme les acides tantalique et niobique, l'acide hyponiobique peut aussi être obtenu en différents états de densité. En fondant la columbite avec du bisulfate de potasse, M. Rose a préparé de l'acide hyponiobique présentant les densités de 5,452 — 6,542. L'acide préparé en décomposant le chloride hyponiobique avec l'eau possède une densité de 4,674 — 5,259. En soumettant l'acide hyponiobique préparé de l'une ou de l'autre manière et possédant, suivant le procédé de préparation, des densités différentes, à la température la plus élevée d'un four à porcelaine, il devient cristallin et présente alors une densité constante de 4,601 — 4,608. L'acide niobique exposé à la chaleur d'un four à porcelaine prend également une texture cristalline et une densité constante = 5,79.

Sur le hyponiobates, par M. H. ROSE (1).

Les combinaisons de l'acide hyponiobique avec les bases présentent en général les mêmes caractères que les niobates et les tantalates.

L'*hyponiobate de potasse* est soluble dans un excès d'hydrate ou de carbonate de potasse, ce qui rend la préparation du sel neutre difficile. Si l'on fond de l'acide hyponiobique avec du carbonate de potasse on obtient $3KO + \cancel{N}bO^3$.

L'*hyponiobate de soude* est un peu plus soluble dans l'eau que le tantalate et le niobate, et peut être obtenu en cristaux plus gros et plus nets. Il cristallise avec 5 et avec 7 atomes d'eau. Il possède toujours les mêmes propriétés, soit qu'il ait été préparé avec de l'acide dérivant du chloride hyponiobique, soit qu'il ait été obtenu directement par décomposition de la columbite. Quoique sa solubilité dans l'hydrate et dans le carbonate de soude ne soit pas considérable, on peut cependant profiter de cette propriété pour le séparer du tantalate et du niobate de

(1) *Monatsbericht der K. preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, p. 710. Novembre 1860.

Digitized by Google

soude, qui y sont presque insolubles. L'hyponiobate de soude perd à 100° la plus grande partie de son eau de cristallisation; il se redissout alors complétement dans l'eau, et se distingue sous ce rapport essentiellement du niobate et surtout du tantalate de soude. A la calcination il se dédouble en sel acide et en hydrate de soude; mais ce dédoublement a lieu à une température plus élevée que pour le tantalate et le niobate.

Sa composition est exprimée par la formule NaO,NbO^3. On peut obtenir aussi des sels basiques et acides. Si l'on maintient en fusion un mélange d'acide hyponiobique et de carbonate de soude jusqu'à ce que le poids ne diminue plus, il se forme un sel de la composition $3NaO + NbO^3$. Traité par l'eau ce sel se décompose en sel neutre et en hydrate de soude.

Si l'on fait passer de l'acide carbonique dans une dissolution d'hyponiobate de soude, il se forme seulement au bout d'un temps très-long un précipité de sel acide. La dissolution du sel neutre reste donc inaltérée à l'air et n'est pas modifiée davantage lorsqu'on la fait bouillir, ce qui constitue une différence essentielle entre ce sel et le tantalate de soude.

Le chlorhydrate d'ammoniaque produit dans une dissolution du sel de soude un précipité d'hyponiobate acide d'ammoniaque, qui apparaît seulement après quelque temps. Si l'on ajoute de l'hyponiobate neutre de soude à un excès d'un sel neutre à base non alcaline, on obtient dans le précipité une combinaison neutre de cette base avec l'acide hyponiobique. L'auteur a analysé les hyponiobates de magnésie, d'oxyde d'argent, de protoxyde de mercure et d'oxyde de cuivre, et a trouvé pour tous ces sels le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide hyponiobique comme 1 : 3.

Essai pour obtenir des cristaux de thorine et d'acide tantalique, par MM. A. E. NORDENSKJOELD et J. J. CHYDENIUS (1).

La thorine employée avait été extraite de l'orangite en traitant ce minéral par l'acide chlorhydrique, séparant la silice, précipitant par l'ammoniaque, redissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique, neutralisant par l'ammoniaque et précipitant la thorine par le sulfate de potasse à l'état de sulfate double de potasse et de thorine. Ce sel, lavé avec une solution de sulfate de potasse, a été dissous dans l'eau, et la thorine précipitée par l'ammoniaque. La thorine, préalablement

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 642. 1860. N° 8.

Digitized by Google

lavée, a été dissoute de nouveau dans l'acide azotique, puis précipitée une dernière fois par l'ammoniaque, lavée et calcinée. Elle présentait une légère couleur jaunâtre ; sa densité était de 9,08.

Exposée à la température d'un four à porcelaine dans des capsules de platine avec du borax dans une expérience, avec de l'acide borique dans une autre, selon la méthode employée par Ebelmen, la thorine a été trouvée cristallisée dans le verre formé par le borax. Elle formait de petits cristaux bruns ou blancs, prismatiques, terminés tantôt par une base, tantôt par une pyramide quadrangulaire dont les faces sont quelquefois rentrantes comme celles du sel marin. Les auteurs rapportent ces formes au type du prisme à base carrée. L'angle de la face de l'octaèdre sur la face adjacente du prisme serait de 102° 30′, angle qui se rapprocherait beaucoup de celui d'un octaèdre de l'oxyde d'étain, du rutile et du zircon. La thorine serait donc isomorphe avec ces trois oxydes, et devrait se formuler ThO^2 et non plus ThO ou Th^2O^3.

Les cristaux de thorine présentaient une densité de 9,20.

L'acide tantalique extrait de la tantalite (hjelmite) de Nya Kârarfvet, et débarrassé d'acide tungstique et d'oxyde d'étain par fusion avec un mélange de soufre et de carbonate de soude, a été mélangé avec le quadruple de son poids de sel de phosphore. Après avoir été exposé à la température du four à porcelaine, le mélange, traité par l'acide chlorhydrique, a fourni une masse gélatineuse. Lorsqu'on y a ajouté de l'eau, il s'est déposé une poudre pesante, amorphe, et en même temps quelques aiguilles cristallines incolores et transparentes, possédant les caractères chimiques de l'acide tantalique.

Ces aiguilles présentaient la forme de prismes rhomboïdaux droits de 100°,42°, terminés par un biseau parallèle à la grande diagonale du prisme, et portant encore deux autres biseaux moins développés dans la même zone et dans la zone à angle droit de la première.

Ces formes ne paraissent pas pouvoir se rapporter à une forme primitive voisine de celle de la brookite, comme on devait être porté à le supposer à cause de l'analogie qui existe entre les formules de l'acide tantalique et de l'acide titanique.

Sur un oxyfluorure de mercure et sur le fluorure mercurique, par M. R. FINKENER (1).

D'après Berzelius, en mettant en contact de l'oxyde de mercure et de l'acide fluorhydrique, on obtient du fluorure mercurique formant une

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cx, p. 628. 1860. N° 8.

Digitized by Google

poudre jaune orange clair, ou par évaporation de la solution fluorhydrique des cristaux prismatiques jaune foncé.

M. Finkener fait voir que la poudre et les cristaux ne sont pas du fluorure mercurique, mais un hydrate d'oxyfluorure.

Lorsqu'on ajoute de l'oxyde de mercure fraîchement précipité et soigneusement lavé à de l'acide fluorhydrique, les premières portions se dissolvent avec élévation de température. A un moment donné, l'oxyde cesse de se dissoudre et se transforme assez rapidement en une poudre cristalline d'un jaune clair. On continue à ajouter de l'oxyde aussi longtemps que la dissolution se fait facilement, et on s'arrête avant d'en avoir introduit un excès.

La poudre cristalline séparée par le filtre, exprimée entre des doubles de papier et séchée sur l'acide sulfurique et la chaux, a présenté une composition qui peut être exprimée par la formule :

$$HgFl,HgO + HO.$$

Les cristaux prismatiques jaune-orange qui se déposent par l'évaporation lente d'une solution fluorhydrique d'oxyde de mercure ont donné à l'analyse les mêmes résultats.

L'eau décompose l'oxyfluorure de mercure même à froid. La solution renferme de l'acide fluorhydrique et une petite quantité d'oxyde de mercure, et le résidu solide est de l'oxyde de mercure presque pur.

L'oxyfluorure ne s'altère pas à 100°. A une température plus élevée, il dégage de l'eau et de l'acide fluorhydrique, puis il fond et se réduit en mercure métallique.

Le fluorure mercurique peut être obtenu de la manière suivante : on introduit de l'oxyde de mercure sec dans un grand excès d'acide fluorhydrique. L'oxyde se transforme en une masse blanche formée de fluorure mercurique hydraté. Cette masse peut facilement envelopper de petites quantités d'oxyde de mercure. On est plus sûr d'obtenir le fluorure pur en préparant d'abord de l'oxyfluorure, comme on l'a indiqué plus haut, décantant la liqueur et la remplaçant par de l'acide fluorhydrique. En répétant cette opération plusieurs fois, on voit l'oxyfluorure se transformer, en absorbant de l'acide fluorhydrique, en une masse cristalline blanche de fluorure hydraté.

La composition de ce sel est exprimée par la formule $HgFl + 2HO$. Déjà à 50°, il perd son eau et en même temps de l'acide fluorhydrique, en laissant de l'oxyfluorure. L'eau le décompose comme l'oxyfluorure.

En ajoutant de l'ammoniaque en léger excès à une solution fluorhy-

Digitized by Google

drique de fluorure mercurique, on détermine la précipitation d'une masse gélatineuse qui, lorsqu'on la lave, perd sa consistance sans changer de composition et se transforme en une poudre blanche; séchée sur l'acide sulfurique cette poudre renferme :

$$2(HgFl,HgO),AzH^3, \text{ ou plutôt } \left.\begin{matrix}Az(Hg^2H^2)\\H\end{matrix}\right\}O^2 \text{ (1)} + 2HgFl$$

Chauffée à 200° environ avec de l'oxyde de plomb, elle dégage non-seulement de l'ammoniaque, mais aussi de l'azote.

Nouveaux faits pour servir à l'histoire des métaux qui accompagnent le platine, par M. C. CLAUS (2).

Généralités sur les métaux du platine et particulièrement sur le ruthénium, à l'occasion du récent travail de MM. Deville et Debray. — Après quelques remarques sur le beau mémoire de MM. Deville et Debray, l'auteur expose ses vues sur la classification des métaux du platine. Ces métaux forment, d'après lui, un groupe parfaitement caractérisé par les propriétés suivantes : 1° leur volume atomique est le même, à très-peu près; 2° leurs sels doubles sont isomorphes lorsqu'ils ont une composition analogue; 3° ces métaux possèdent, surtout à l'état pulvérulent, une forte adhésion pour l'oxygène; 4° leurs oxydes sont réductibles par l'hydrogène, à la température ordinaire, avec ignition.

Le groupe se subdivise en deux séries dont l'une, *la série principale*, renferme les métaux formant la plus grande partie des minerais de platine. La série principale est caractérisée par la densité et le poids atomique considérables et à peu près les mêmes de ses divers termes, et par la propriété dont jouissent les métaux qui y rentrent de se combiner facilement avec le chlore pour former des chlorures du type MCl^2. Ces chlorures s'unissent avec les chlorures alcalins et donnent des sels doubles $M'Cl + MCl^2$, cristallisant toujours dans le type cubique.

L'autre série, ou *série secondaire*, renferme les métaux qui possèdent une densité etun poids atomique moitié moindres que les métaux de la série principale. Leurs chlorures les plus stables sont du type MCl ou M^2Cl^3 et les sels doubles qu'ils forment avec les chlorures alcalins rentrent dans les trois types :

$$M'Cl + MCl,\ 2M'Cl + M^2Cl^3 \text{ et } 3M'Cl + M^2Cl^3.$$

Leurs formes cristallines n'appartiennent pas au type régulier.

(1) Hydrate d'oxyde de dimercurammonium.

(2) *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg. — Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 282. 1860. Nos 13 et 14.

Digitized by Google

On peut disposer ces deux séries sur deux lignes horizontales superposées de manière que les deux métaux placés dans une même colonne verticale soient unis par un grand nombre d'analogies.

Série principale :	Osmium	Iridum	Platine
Série secondaire :	Ruthénium	Rhodium	Palladium

M. Claus a déjà fait voir combien sont remarquables les propriétés qui rapprochent le ruthénium de l'osmium et le rhodium de l'iridium. La découverte récente d'un acide perruthénique volatil (1) vient ajouter un nouveau poids à ces considérations.

Quant au platine et au palladium, ils constituent aussi un couple très-bien caractérisé; le palladium suit en effet le platine dans toutes ses combinaisons. De même que le chlorure de palladium, le protochlorure de platine est précipité par le cyanure de mercure.

Le platine et, à un moindre degré, le palladium se rapprochent de l'or et des métaux négatifs. L'osmium et le ruthénium forment l'extrémité positive de la série des métaux du platine et trouvent leurs analogues dans le fer et le manganèse. L'osmite et le ruthénate de potasse ressemblent d'une manière frappante au ferrate de potasse; les oxydes de l'osmium et du ruthénium ont leurs correspondants dans ceux du fer et du manganèse. Ces deux métaux positifs de la série du platine forment avec le potassium des cyanures doubles que l'on pourrait confondre avec le cyanure jaune, si grande est l'analogie que présentent les réactions de ces composés avec celles du ferrocyanure. L'iridium et le rhodium enfin se placent au milieu, entre le platine et le palladium d'une part, l'osmium et le ruthénium de l'autre.

A l'occasion de l'analyse publiée par MM. Deville et Debray de deux osmiures d'iridium de Russie très-pauvres en osmium, et dans lesquels ces chimistes n'ont pas trouvé de ruthénium, M. Claus fait remarquer que des quantités faibles de ruthénium peuvent très-facilement être masquées par l'iridium. Lorsqu'on fond avec la potasse et l'azotate de potasse un minerai pauvre en osmium et en ruthénium, on obtient, au lieu d'une solution orange ne renfermant presque pas d'iridium, une liqueur jaune, verte ou bleue dans laquelle la couleur de l'iridium couvre celle du ruthénium. De plus une partie notable du ruthénium reste adhérente à l'iridate de potasse non dissous.

En pareil cas, M. Claus préfère précipiter le ruthénium par l'ammoniaque, à l'ébullition, dans le mélange des chlorures des métaux du platine. Cette méthode ne donne de bons résultats que lorsque la li-

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 213.

Digitized by Google

queur contient une assez grande quantité de ruthénium ; mais elle a l'avantage de permettre l'élimination préalable par des cristallisations ou des lavages fractionnés d'une grande partie des métaux qui gênent la précipitation du ruthénium. On obtient finalement une liqueur dans laquelle le dernier métal est contenu en quantité assez considérable pour pouvoir être précipité et même dosé, au moins approximativement.

Voici les faits sur lesquels se fonde la méthode dont il vient d'être question : Le sesquichlorure de ruthénium est précipité à l'ébullition à l'état de sesquioxyde noir dans les solutions légèrement alcalisées par l'ammoniaque. Le chlorure osmique se comporte de même ; seulement il laisse déposer en même temps l'oxyde OsO^2. Les autres métaux ne sont pas précipités. Le bichlorure rouge de ruthénium est précipité sous forme d'hydrate de bioxyde brun ($RuO^2,5HO$), mais d'une manière incomplète. La potasse agit comme l'ammoniaque, mais présente l'inconvénient de pouvoir redissoudre une partie de l'oxyde RuO^2.

Lorsque la liqueur renferme beaucoup d'iridium, la précipitation n'a pas lieu ; toutefois la présence du ruthénium se reconnaît toujours d'une manière sûre par la couleur de la solution. Lorsque cette dernière ne renferme que de l'iridium, l'addition de la potasse ou de l'ammoniaque la décolore immédiatement ; c'est seulement au bout de quelques jours qu'elle prend une belle coloration bleue. Des traces de ruthénium empêchent la décoloration et peuvent même communiquer, après quelque temps, au liquide une teinte d'un pourpre foncé.

Les sels doubles que le bichlorure d'iridium forme avec les chlorures alcalins ne sont pas isomorphes avec ceux du sesquichlorure de ruthénium ; on peut donc les séparer facilement par cristallisation. Il n'en est pas de même des chlorures doubles formés par le bichlorure de ruthénium, qui sont isomorphes avec les premiers ; toutefois leur grande solubilité fait qu'ils se concentrent en grande partie dans les eaux mères, même en présence d'une quantité considérable d'iridium.

En tirant parti des faits qui viennent d'être présentés, on peut opérer de la manière suivante pour séparer le ruthénium :

Méthode de la précipitation et de la cristallisation fractionnées. — L'osmiure d'iridium est attaqué par fusion avec le nitre et la potasse ; le produit est traité par une petite quantité d'eau, et la liqueur est additionnée d'acide sulfurique (pour précipiter les acides métalliques dissous), jusqu'à ce que la réaction alcaline soit devenue très-faible, mélangée d'alcool, portée à l'ébullition, filtrée, et le dépôt est soigneusement lavé.

Digitized by Google

La poudre noire oxydée qui constitue ce dépôt renferme, sous forme d'iridate acide de potasse, une quantité de potasse suffisante pour transformer la plus grande partie de l'iridium en chlorure double au moment de la dissolution dans l'eau régale. Les oxydes métalliques étant dissous dans l'eau régale, on évapore de manière à chasser l'osmium; puis on laisse refroidir et reposer la solution. La plus grande partie de l'iridium se dépose à l'état de chlorure double alcalin; on en précipite une nouvelle portion, en ajoutant aux eaux-mères du sel ammoniac en poudre. La liqueur qui reste renferme ordinairement le ruthénium en quantité assez notable pour qu'on puisse le précipiter. On concentre la solution, avec addition d'une nouvelle quantité de sel ammoniac, jusqu'à ce que la plus grande partie des métaux du platine s'étant séparés à l'état de sels doubles, la liqueur commence à se décolorer. On laisse reposer quelques jours : on recueille le résidu sur un filtre; on lave avec une solution de sel ammoniac pour enlever le fer et le cuivre; il reste enfin sur le filtre un mélange de sels d'iridium et de ruthénium qui, dissous et porté à l'ébullition, après addition d'ammoniaque, abandonne un précipité de sesquioxyde de ruthénium.

Méthode de la dissolution fractionnée. — Au lieu de ce procédé, on peut employer celui de la dissolution fractionnée, que l'on applique au mélange des sels obtenus par évaporation des eaux-mères après une première cristallisation. Le résidu de l'évaporation, préalablement lavé avec une solution de sel ammoniac, est ensuite mis en digestion avec une petite quantité d'eau pure. Celle-ci dissout la plus grande plus grande partie du ruthénium. La précipitation de ce métal se fait ensuite, comme précédemment, par l'ammoniaque.

La découverte d'un acide perruthénique volatil pourrait conduire à une méthode d'analyse plus simple. On pourrait, après avoir attaqué par le nitre et la potasse, neutraliser par un acide, ajouter de l'alcool et chauffer; dissoudre la poudre noire, après lavage, dans l'acide chlorhydrique, et enfin chauffer dans une cornue avec du chlorate de potasse. Les produits volatils seraient recueillis dans un récipient renfermant de l'alcool. L'acide perruthénique est réduit immédiatement par l'alcool, l'acide osmique seulement à la longue.

On pourrait aussi précipiter les deux acides par l'hydrogène sulfuré et décomposer le mélange des sulfures à chaud par l'oxygène dans une nacelle de platine. Le ruthénium resterait seul à l'état d'oxyde, tandis que l'acide osmique se volatiliserait.

Sur le rhodium et sur ses relations avec l'iridium. — Dans son premier travail sur les métaux du platine, l'auteur avait indiqué, comme une

Digitized by Google

des réactions les plus caractéristiques du rhodium, sa précipitation par la potasse en présence de l'alcool, à la température ordinaire, sous forme d'une poudre noire probablement métallique. Un examen plus complet a montré que cette poudre est un hydrate de sesquioxyde de rhodium, renfermant moins d'eau que l'hydrate jaune ($Rh^2O^3 + 5HO$). De plus la précipitation se fait aussi sans alcool, quand on chauffe la solution de rhodium avec une lessive de potasse très-concentrée.

L'hydrate noir ($Rh^2O^3 + 3HO$) dont il vient d'être question possède des propriétés très-remarquables : il est gélatineux, se réduit par la dessiccation à un très-petit volume, et se comporte vis-à-vis des acides comme un corps très-indifférent. L'acide chlorhydrique seul en dissout une très-petite partie, en prenant la belle couleur rouge due au sesquichlorure. Chauffé dans un creuset de platine, l'hydrate se réduit avec incandescence en un oxyde inférieur anhydre RhO, tout à fait indifférent à l'égard des acides.

Dans des conditions analogues, le sesquichlorure d'iridium fournit de même un hydrate de sesquioxyde noir, insoluble dans les acides, à l'exception de l'acide chlorhydrique, qui en dissout une petite quantité en se colorant en vert olive.

Il existe aussi, sans aucun doute, un hydrate de sesquioxyde d'iridium $Ir^2O^3 + 5HO$. En effet, lorsqu'on mélange une solution d'un des sels doubles formés par le sesquichlorure d'iridium avec une petite quantité de potasse caustique, et que l'on abandonne le mélange dans un vase bien bouché, on voit se déposer un précipité jaunâtre, tirant sur le vert olive et si oxydable au contact de l'air, qu'il est impossible de l'obtenir dans un état convenable pour l'analyse. Il devient bleu en absorbant l'oxygène de l'air. Il est très-soluble dans le moindre excès de potasse. En précipitant le sesquichlorure d'iridium par un grand excès d'eau de chaux, on a obtenu un dépôt jaune clair sale, devenant bleuâtre à l'air et renfermant pour 1 équivalent de sesquioxyde d'iridium 3 équivalents de chaux.

Ayant répété les expériences relatives à l'action du chlore sur la solution de l'hydrate brun du sesquioxyde de rhodium dans la potasse, M. Claus a vu que le précipité brun-noir qui se produit dès le commencement de la réaction, et qu'il avait pris pour un oxyde supérieur du rhodium, est simplement de l'hydrate noir de sesquioxyde précipité grâce à l'élévation de température produite par l'action du chlore sur la potasse. C'est plus tard seulement que ce précipité se suroxyde en perdant sa consistance gélatineuse, en devenant plus clair et en prenant enfin une couleur verte. La solution alcaline se colore en même temps en bleu-violet foncé.

Digitized by Google

L'oxyde obtenu dans ces circonstances, renfermant 1 équivalent de métal pour 2 équivalents d'oxygène, est un hydrate de peroxyde; il se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore; la solution est d'abord d'un bleu tirant sur le vert, et le dégagement de chlore persiste jusqu'à ce que cette couleur ait fait place au beau rouge qui caractérise les solutions de sesquichlorure de rhodium.

La liqueur bleue alcaline dont il a été question plus haut laisse déposer, après quelque temps, avec dégagement de petites bulles de gaz, une poudre bleue devenant verte lorsqu'on la dessèche. L'acide azotique en sépare un précipité floconneux bleu.

Les faits précédents s'expliquent facilement en considérant l'oxyde supérieur produit par l'action du chlore non pas comme un bioxyde RhO^2, mais comme une combinaison de sesquioxyde de rhodium et d'acide rhodique $Rh^2O^3 + RhO^3$. La solution bleue renferme du rhodate de potasse, et le précipité bleu que l'acide azotique en sépare est probablement de l'acide rhodique se transformant par réduction en oxyde vert RhO^2. Ce qui appuie encore cette manière d'interpréter les faits, c'est l'analogie que présente, jusque dans la couleur, l'iridate de potasse avec le rhodate de la même base. On peut aussi se demander si le bioxyde d'iridium bleu, IrO^2, ne serait pas également une combinaison de sesquioxyde d'iridium et d'acide iridique $Ir^2O^3 + IrO^3$.

Chlorures de rhodium. — Le sesquichlorure anhydre Rh^2Cl^3, se prépare, comme on sait, en chauffant du rhodium métallique en poudre dans un courant de chlore. C'est un corps brun rougeâtre, indifférent, insoluble dans tous les dissolvants. On peut l'obtenir plus facilement en chauffant pendant longtemps, avec de l'acide sulfurique concentré, un des sels doubles que forment les chlorures alcalins avec le sesquichlorure de rhodium. Lorsqu'on verse le mélange dans l'eau, après refroidissement, le sulfate alcalin et une petite portion de sel de rhodium se dissolvent, et le sesquichlorure qui reste présente le même aspect que celui préparé par voie sèche.

On peut obtenir de la même manière le sesquichlorure anhydre d'iridium; il est insoluble dans les acides et dans les alcalis, et sa couleur est le vert-olive clair.

Le sesquichlorure hydraté soluble, $Rh^2Cl^3,8HO$, reste sous forme d'une masse vitreuse brun-rouge, lorsqu'on évapore au bain-marie la dissolution chlorhydrique du sesquioxyde de rhodium préalablement privé de potasse par un traitement à l'acide azotique. Cette masse, amorphe et brun-rouge à l'état compacte, peut être réduite en

Digitized by Google

poudre et prend alors une couleur rouge; elle est déliquescente, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffée à une température qui approche du rouge, elle perd son eau et devient insoluble.

Le sesquichlorure d'iridium, $Ir^2Cl^3 + 8HO$, peut être préparé d'une manière analogue, en dissolvant dans l'acide chlorhydrique l'oxyde bleu d'iridium (IrO^2), et en faisant passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré, pour réduire le bichlorure à l'état de sesqui chlorure.

La plupart des *sels oxygénés du rhodium* sont difficilement cristallisables; cependant le sesquioxyde de rhodium est celui des oxydes des métaux du platine qui se combine le plus facilement aux acides. On ne peut obtenir purs que les sels des acides capables de chasser l'acide azotique de sa combinaison avec l'oxyde de rhodium, parce qu'on est obligé de laver l'oxyde, pour en enlever 3 à 4 % de potasse, à l'eau acidulée d'acide azotique, ce qui ne peut se faire sans qu'il y ait combinaison d'une partie de l'acide azotique avec l'oxyde de rhodium. Les acides faibles sont incapables d'enlever à l'oxyde toute la potasse qu'il contient.

Le sulfate de sesquioxyde de rhodium, $Rh^2O^3,3SO^3 + 12HO$, se présente comme une masse cristalline blanc jaunâtre, d'une saveur acide et styptique, et s'obtient par dissolution du sesquioxyde dans l'acide sulfurique et évaporation. Il peut former avec le sulfate de potasse un sel double soluble et un autre insoluble et anhydre; ce dernier renferme :

$$3(KO,SO^3) + Rh^2O^3,3SO^3;$$

Il a été obtenu en faisant bouillir pendant longtemps avec l'acide sulfurique concentré les eaux-mères du cyanure double de rhodium et de potassium. En reprenant le résidu par l'eau, il est resté une poudre cristalline jaune rougeâtre, qui a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule indiquée plus haut.

Le sulfite de sesquioxyde, $Rh^2O^3,3SO^2 + 6HO$, ressemble au sulfate, mais est plus blanc, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Quand on le chauffe, il dégage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique; le résidu est un oxyde de rhodium.

On peut obtenir une combinaison de sulfate de potasse avec le sulfite de sesquioxyde de rhodium, $3(KO,SO^3) + Rh^2O^3,3SO^2 + 6HO$, en traitant d'abord à la température ordinaire, puis à chaud pendant longtemps, une solution de chlorure double potassique-sesquirhodique par un grand excès de sulfite acide de potasse. Le sel cristallin jaunâtre précipité devient à la longue blanc et constitue non pas une combinai-

Digitized by Google

son de protoxyde de rhodium, mais bien le sel double dont nous venons d'indiquer la formule.

Ce sel est presque insoluble dans l'eau, et très-difficilement attaquable par les acides. L'acide chlorhydrique en dégage de l'acide sulfureux après une longue ébullition en se colorant en rouge. Il peut être chauffé au-dessus de 220° sans altération.

L'azotate de sesquioxyde de rhodium, $Rh^2O^3,3AzO^5 + 4HO$, constitue une masse gommeuse, très-hygroscopique, insoluble dans l'alcool. Il fournit, lorsqu'on le chauffe, le sesquioxyde anhydre sous forme d'une masse grise, poreuse, à reflets métalliques et irisés.

L'acide borique n'attaque pas l'hydrate de sesquioxyde jaune de rhodium. Le borax précipite les sels de rhodium, mais le précipité n'est autre chose que de l'hydrate de sesquioxyde de rhodium, auquel adhère une petite quantité de borax.

L'acide phosphorique dissout une petite partie du sesquioxyde de rhodium, et forme avec lui la combinaison $Rh^2O^3,2PhO^5 + 6HO$ ou $\left.\begin{matrix}Rh^2O^3\\3HO\end{matrix}\right\}2PO^5 + 3HO$, très-soluble dans l'eau, et précipitable par l'alcool. Le résidu de cette attaque constitue un phosphate basique, $2(Rh^2O^3,PO^5) + (2Rh^2O^3,PO^5) + 32HO$, que l'auteur regarde comme une combinaison définie, malgré la complication de la formule qu'il lui attribue.

Le phosphate tribasique de soude précipite du sesquioxyde de rhodium impur des solutions de sesquichlorure de ce métal.

L'acide acétique dissout le sesquioxyde de rhodium récemment précipité, en se colorant en jaune-orangé. La solution, évaporée au bain-marie, forme une masse amorphe transparente jaune-orange, fragile, non déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle renferme toujours environ 0,5 % de potasse. Sa composition répond à la formule

$$Rh^2O^3,3C^4H^3O^3 + 5HO.$$

Les autres acides organiques, et en particulier le bitartrate de potasse, n'ont pas fourni de combinaison bien définie avec le sesquioxyde de rhodium.

L'acide sulfocyanhydrique dissout assez facilement le sesquioxyde de rhodium en formant un liquide jaune orangé; mais la solution se décompose dès qu'on la concentre.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Mémoire sur la production des phosphates et des arséniates cristallisés, par **M. H. DEBRAY** (1).

Les dissolutions d'acide phosphorique et d'acide arsénique mises en présence des carbonates métalliques les transforment en phosphates et arséniates cristallisés insolubles, dont la composition varie avec la température de l'expérience.

A la température ordinaire, on obtient en général des produits dont la composition peut se représenter par la formule générale

$$PhO^5,2RO,HO + Aq.$$

C'est ainsi qu'on peut obtenir le phosphate de chaux $PhO^5,2CaO,HO + 4HO$, qui est un produit de sécrétion végétale, et l'arséniate de chaux $AsO^5,2CaO,HO + 3HO$, ou haidingérite. A 100°, on obtiendrait le phosphate de chaux $PhO^5,2CaO,HO$, l'arséniate de chaux correspondant $AsO^5,2CaO,HO$, le phosphate de manganèse $PhO^5,3MnO,3HO$, etc.

L'eau exerce sur les phosphates une action décomposante qui tend à transformer ces corps en phosphates plus basiques. Ainsi le phosphate de manganèse $PhO^5,2MnO,7HO$, obtenu à 70°, se dédouble quand on le chauffe dans l'eau à 100° en phosphate à 3 équivalents de manganèse et en phosphate soluble $PhO^5,MnO,2HO$.

Quelquefois l'eau enlève seulement de l'acide phosphorique au sel; ainsi le phosphate de cuivre $PhO^5,3CuO,3HO$ et l'arséniate de cuivre $AsO^5,3CuO,4HO$ donnent, à une température suffisamment élevée, la libéthénite $PhO^5,4CuO,HO$ et l'olivénite $AsO^5,3CuO,HO$.

Le phosphate de chaux $PhO^5,2CaO,HO$, l'arséniate de chaux correspondant et le phosphate de plomb $PhO^5,2PbO,HO$, ne sont altérés par l'eau à aucune température.

Mais en présence des chlorures de même base, ils se changent à la température de 250° environ en chlorophosphates. On obtient ainsi l'apatite, un composé arsénié correspondant et le plomb phosphaté.

Il est au contraire impossible d'obtenir des chlorophosphates avec les phosphates de magnésie ou de manganèse, lorsqu'on les chauffe dans l'eau.

On peut obtenir la chalcolite en mélangeant des dissolutions de

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 44. Janvier 1861.

Digitized by Google

phosphate de cuivre et d'azotate d'urane. Ce corps peut être considéré comme un phosphate tribasique dont la formule serait :

$$PhO^5,2(U^2O^2)O,CuO + 8HO.$$

Les phosphates obtenus par l'auteur sont les suivants :

Composés de la forme $\begin{matrix} PhO^5 \\ AsO^5 \end{matrix} 2RO,HO + Aq.$

$PhO^5,2MgO,HO + 9HO$

$PhO^5,2MgO,HO + 6HO$
$PhO^5,2MnO,HO + 6HO$
$PhO^5,2FeO,HO + 6HO$

$PhO^5,2CaO + 4HO$ { produit de sécrétion végétale.

$PhO^5,2(U^2O^2)O,HO + 4HO$
$PhO^5,(U^2O^2)O,CaO,HO + 3HO$
$AsO^5,2CaO,HO + 3HO$ (haidingérite).
$PhO^5,2CaO,HO + 3HO$
$PhO^5,(U^2O^2)O,CaO,HO + 3HO$

$AsO^5,2CaO,HO + 2HO$
$PhO^5,(U^2O^2)O,CaO,HO + 2HO$
$AsO^5,2CuO,HO + 2HO$

$AsO^5,2CaO,HO$
$PhO^5,2CaO,HO$
$PhO^5,2PbO,HO$

Composés de la forme $\begin{matrix} PhO^5 \\ AsO^5 \end{matrix} 3RO + Aq.$

$PhO^5,2(U^2O^2)O,CuO + 8HO$ (chalcolite).
$PhO^5,3MgO + 5HO$
$AsO^5,3CuO + 4HO$

$PhO^5,3MnO + 3HO$
$PhO^5,3CaO + 3HO$
$PhO^5,3CuO + 3HO$

$PhO^5,3MnO + HO$
$PhO^5,3ZnO + HO$
$PhO^5,3FeO + HO$

Composés de la forme $3\left(\begin{matrix} PhO^5 \\ AsO^5 \end{matrix} 3RO\right) + RCl.$

$3(PhO^5,3CaO) + CaCl$ (apatite).
$3(AsO^5,3CaO) + CaCl$
$3(AsO^5,3PbO) + PbCl$ (plomb phosphaté).

Composés de la forme $\begin{matrix} PhO^5 \\ AsO^5 \end{matrix} 3RO + RO,HO.$

$PhO^5,3CuO + CuO,HO$ (libéthénite).
$AsO^5,3CuO + CuO,HO$ (olivénite).

Note sur la fourmétite, par M. Ch. MÈNE (1).

Ces nouvelles analyses confirment les premières publiées par l'auteur au mois de septembre 1860 :

					Sans la gangue
Densité	4,308	4,318	4,430	4,310	%
Cuivre	0,268	0,275	0,258	0,280	32,0
Plomb	0,110	0,095	0,093	0,100	12,0
Soufre	0,115	0,195	0,180	0,200	23,0
Quartz	0,150	0,180	0,215	0,125	»
Fer	0,022	0,023	0,020	0,025	3,0
Arsénic	0,065	0,066	0,060	0,070	8,0
Antimoine	0,180	0,158	0,180	0,190	22,0
Perte	0,010	0,008	0,000	0,010	»
	1,000	1,000	1,006	1,000	100,0

Ces résultats conduisent à la formule brute..... $\left\{\begin{matrix} 3Cu^2S \\ Sb^2S^3 \\ PbS \\ FeAs \end{matrix}\right.$

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 311. Février 1861.

Digitized by Google

Analyse de l'eau de la source François-Joseph, à Tüffer, en Styrie, par M. Th. WERTHEIM (1).

L'auteur a trouvé que l'eau de cette source est remarquable par ce qu'elle contient très-peu de matériaux fixes et d'acide carbonique. Elle se rapproche sous ce rapport de l'eau du bain romain Tüffer, dont la constitution géologique est très-analogue à celle du bain François-Joseph, ainsi qu'à celle des eaux de Gastein et de Pfäffers.

Sa température est de 375° C., d'où l'on peut conclure que cette source provient d'une profondeur d'au moins 2,000 pieds. C'est une eau potable, parfaitement limpide, incolore, inodore et neutre. Evaporée jusqu'au vingtième de son volume elle montre une réaction alcaline. Densité = 1,0003379 à 16°. 10000 grammes de cette eau laissent après l'évaporation un résidu fixe (à 180°) = 2,949 grammes. 10000 grammes contiennent :

Bicarbonate de chaux	1,72669 grammes.
Bicarbonate de magnésie	0,90251
Bicarbonate de soude	0,43329
Bicarbonate de protoxyde de fer	0,05695
Sulfate de potasse	0,06502
Sulfate de magnésie	0,51641
Chlorure de sodium	0,07425
Alumine	0,02899
Silice	0,21490
Acide phosphorique	traces
Acide carbonique libre	0,61175

L'auteur a constaté par une expérience spéciale l'absence de l'arsenic.

Sur la composition de la météorite de Bokkeveld, au Cap, tombée le 18 octobre 1838, par M. F. WOEHLER (2).

Nous donnons ici quelques nouveaux détails sur la météorite de Bokkeveld, dont nous avons communiqué l'analyse T. I, p. 454. Comme celle de Kaba, en Hongrie (3), elle est colorée en noir par du charbon amorphe, dont elle contient 2 %. Elle renferme en outre en très-petite quantité une substance organique se comportant comme du bitume,

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLII, p. 479. Novembre 1860.

(2) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLI, p. 565. Juillet 1860.

(3) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 254.

Digitized by Google

et qu'on peut extraire avec de l'alcool absolu; cette substance ne peut dériver que de corps organisés. L'alcool extrait en outre une petite quantité de soufre.

Cette météorite contient encore 3 % de soufre sous une autre forme, probablement en combinaison avec du fer et du nickel. Cependant il ne se dégage pas d'hydrogène sulfuré lorsqu'on la traite avec de l'acide chlorhydrique, et d'un autre côté elle n'abandonne pas de soufre par l'action de la chaleur. Elle contient comme élément principal le silicate magnésio-ferreux de la composition de l'olivine

$$3(MgO,FeO),SiO^3,$$

combinaison décomposable par les acides. Elle renferme, même après avoir été desséchée à 120°, 10,5 % d'eau. Cette eau, qui contient du carbonate d'ammoniaque en dissolution, commence seulement à se dégager à 160° et n'est chassée complétement que par la chaleur rouge. M. Wöhler croit cependant que c'est de l'eau hygroscopique, et que l'ammoniaque qu'elle contient a été absorbée au contact de l'atmosphère. Il ajoute qu'il y aurait un grand intérêt, dans le cas où une nouvelle météorite colorée par du charbon serait recueillie, d'examiner immédiatement après la chute si elle contient de l'eau et de l'ammoniaque. Cela pourrait bien avoir lieu, puisqu'il est très-probable que les météorites ne sont exposées qu'un instant à une température très-élevée, de telle sorte que la chaleur, se bornant à fondre la surface, ne peut pas pénétrer dans l'intérieur.

Sur les circonstances dans lesquelles la chaux carbonatée se dépose à l'état de spath calcaire, d'arragonite ou de craie,

par **M. G. ROSE** (1).

Lorsqu'on fait fondre dans un creuset de platine un mélange d'équivalents égaux de carbonate de soude et de carbonate de potasse, et que l'on introduit dans la masse en fusion une petite quantité de chlorure de calcium fondu, on voit ce sel se dissoudre sans effervescence. Un morceau de la masse refroidie, traité par l'eau, abandonne une poudre formée de petits globules de carbonate de chaux; au bout de quelque temps ces globules grandissent, et en 24 heures, ou même en moins, ils sont transformés en rhomboèdres isolés bien cristallisés, ou en agrégations de rhomboèdres.

Un autre fragment de la masse, introduit dans l'eau bouillante et maintenu avec elle à l'ébullition pendant quelque temps, laisse un ré-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 156. 1860. N° 9.

Digitized by Google

sidu composé de petits prismes d'arragonite mélangés parfois de rhomboèdres isolés de spath calcaire, mais non de globules de craie. En abandonnant le résidu avec la solution, ou avec de l'eau pure, on remarque que les prismes se transforment peu à peu en séries de rhomboèdres.

Les mêmes phénomènes se produisent lorsqu'on dissout dans le mélange fondu de carbonates alcalins une petite quantité de chaux carbonatée, que cette dernière soit employée à l'état de spath rhomboédrique, d'arragonite ou de craie.

L'oxalate de chaux chauffé au rouge sombre se décompose et laisse de petits globules de carbonate de chaux, qui ne sont pas changés en rhomboèdres par leur contact avec l'eau, même à l'ébullition.

Ayant répété à deux reprises l'expérience bien connue de James Hall, dans laquelle ce dernier a obtenu du carbonate de chaux cristallin en soumettant de la craie à une haute température dans un vase clos hermétiquement, M. Rose n'a vu se produire qu'une agglomération de la craie partiellement convertie en chaux caustique et non en calcaire rhomboédrique (1). Les fragments de chaux incomplétement cuits ne sont pas non plus transformés à leur centre en calcaire cristallin.

En laissant évaporer lentement une solution de carbonate de chaux dans l'eau chargée d'acide carbonique, on a obtenu, à la température ordinaire, une croûte superficielle composée de rhomboèdres et de petits disques présentant un bord ondulé et ayant au centre un globule ou un petit rhomboèdre. Il s'est formé en même temps un dépôt de petits globules crayeux qui peuvent être séparés du liquide et conservés sans modification.

L'évaporation se fait-elle à la température d'un poêle, la croûte superficielle est composée d'arragonite mélangée de quelques tables hexagonales. Le dépôt est uniquement formé de rhomboèdres.

En évaporant la solution dans une capsule de platine, on obtient en même temps des prismes d'arragonite, des rhomboèdres, des disques et des tables hexagonales.

Lorsqu'on mélange du chlorure de calcium avec une solution de bicarbonate de soude et que l'on fait bouillir le liquide, le précipité est entièrement formé de rhomboèdres.

(1) Il est vrai que dans les deux expériences le canon de fusil renfermant le carbonate de chaux s'est fendu et a laissé échapper les gaz. Cette absence de pression ne pourrait-elle pas suffire pour expliquer le désaccord entre les résultats obtenus par James Hall et ceux que vient de publier M. G. Rose? C. F.

Digitized by Google

En cherchant à déterminer la température à laquelle une solution de carbonate de chaux dépose de la chaux carbonatée dans ses différents états hétéromorphes, M. Rose a reconnu qu'à l'ébullition on n'obtient, pour ainsi dire, que des prismes d'arragonite, avec très-peu de rhomboèdres.

A 90° les prismes d'arragonite étaient plus grands et les rhomboèdres encore plus rares qu'à 100°.

A 70°, les rhomboèdres étaient déjà dominants. Il y avait aussi quelques étoiles avec un globule au centre.

A 50°, les prismes d'arragonite étaient encore moins nombreux, mais plus épais et souvent courbés, les étoiles et les lamelles de spath calcaires assez fréquentes.

A 30°, on ne voyait plus d'arragonite, mais des rhomboèdres plus grands qu'aux températures précédentes, et en même temps des disques et des lamelles.

L'arragonite ne se forme donc plus au-dessous d'une température comprise entre 50 et 30°.

Production artificielle de la boracite, par **M. W. HEINTZ** (1).

L'auteur n'est pas parvenu à obtenir la boracite par voie humide; il s'est presque toujours produit le borate cristallisé découvert par M. Wöhler (2) et qui correspond à la formule empirique

$$5BO^3 + 2MgO + NaO + 30HO.$$

Par voie sèche, M. Heintz est arrivé à de meilleurs résultats en opérant de la manière suivante : On a dissous dans l'acide chlorhydrique 4 parties de magnésie calcinée et on a mélangé la solution avec une liqueur renfermant 16 parties de chlorhydrate d'ammoniaque et 28 parties de chlorure de sodium; après filtration, on a évaporé la solution et on a fondu le résidu dans un creuset de platine. On a ajouté à 200 grammes du mélange ainsi préparé de chlorure de magnésium et de chlorure de sodium, 5 grammes de borate de magnésie (précipité à chaud d'une solution de sulfate de magnésie par le borax, avec addition de carbonate de soude jusqu'à ce qu'il ne restât plus qu'une faible réaction acide) et 10 grammes d'acide borique sec; on a fondu le tout dans un creuset de platine et on a abandonné le creuset à un refroidissement très-lent. La masse vitreuse, broyée et

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 613. 1860. N° 8.
(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. XXVIII, p. 526.

Digitized by Google

traitée par l'acide chlorhydrique étendu, a laissé une poudre cristalline composée de cristaux prismatiques et d'autres cristaux tétraédriques ou octaédriques. Les premiers sont lentement solubles à froid dans l'acide chlorhydrique concentré, ce qui permet de les séparer des cristaux du type cubique. Ceux-ci ont présenté toutes les propriétés de la boracite, et en particulier la pyroélectricité.

L'analyse a fourni pour leur composition des nombres se rapprochant beaucoup de ceux de la boracite.

		Calcul :	
Chlorure de magnésium	11,29	10,63	$ClMg$
Magnésie	26,18	26,86	$6MgO$
Acide borique	62,53	62,51	$8BO^3$
	100	100	

Quant aux cristaux prismatiques, ils n'ont pas offert une composition constante ; en admettant que le chlore qu'ils renferment s'y trouve par suite d'un mélange de boracite, les analyses conduiraient à supposer qu'ils sont formés d'un mélange des deux borates :

$$MgO,BO^3 \text{ et } 2MgO,BO^3.$$

Analyse du grenat de Dobschau, par **M. G. TSCHERMAK** (1).

Le grenat de Dobschau se trouve renfermé dans de la serpentine vert clair. Son gisement démontre suffisamment qu'il est un produit de décomposition de la même masse pierreuse de laquelle la serpentine s'est formée. Densité = 3,72 à 0°. L'analyse a démontré que c'est un grenat ferrocalcaire, correspondant à la formule $Fe\,Ca^3O^6\,(SiO^2)^3$ (en admettant Fe = 112, Ca = 40, Si = 28,5, O = 16).

	Trouvé :	Calculé :
Silice	38	36,5
Peroxyde de fer	28	27,6
Alumine	3	3,0
Chaux	30	30,7
Magnésie	2	2,2
	101	100,0

Les nombres calculés sont déduits de la formule $FeCa^3O^6\,(SiO^2)^3$, en supposant 6Fe : Al et 10Ca : Mg.

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLII, p. 582. Novembre 1860.

Digitized by Google

Analyse de stilbite (heulandite), par M. C. RAMMELSBERG (1).

Stilbite (heulandite) bien cristallisée de Teigerholm (Islande) :

			Oxygène.
	Silice	59,63	30,95
	Alumine	15,14	7,07
	Chaux	6,24	2,30
	Potasse	2,35	
	Soude	0,46	
Eau	perte sur l'acide sulfurique	1,91	13,76
	perte au rouge.	13,57	
		99,30	

Ces résultats conduisent aux rapports suivants :

$$RO : Al^2O^3 : SiO^2 : HO = 1 : 3 : 12 : 6$$

et sont exprimés par la formule :

$$2\begin{pmatrix}CaO\\KO\\NaO\end{pmatrix}3SiO^2 + 2Al^2O^3,\ 9SiO^2 + 12Aq.$$

La heulandite et la stilbite (desmine) seraient donc deux états hétéromorphes d'une même combinaison.

En regardant l'eau comme hygroscopique, on arriverait, avec M. Damour, aux rapports : 1 : 3 : 12 : 5, qui rapprocheraient la heulandite de l'épistilbite.

Sur la présence de la baryte dans le feldspath orthose, par M. A. MITSCHERLICH (2).

En attaquant divers échantillons de feldspath par l'acide fluorhydrique, l'auteur a remarqué qu'il restait un résidu floconneux insoluble dans l'acide fluorhydrique. Ce résidu s'est transformé, en présence de l'acide sulfurique, en une poudre blanche pesante, soluble dans l'acide sulfurique concentré, précipitable par l'eau. Fondue avec le carbonate de soude et traitée par l'acide azotique, elle a donné de petits cristaux octaédriques d'azotate de baryte.

Le feldspath orthose de Hohenfels dans l'Eifel a fourni de la sorte 1,37 % de baryte; celui de Rieden, 2,33; celui de Kempenich, 0,79; celui de Rockeskill, 1,37, et l'adulaire du Saint-Gothard, 0,45 (3).

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 525. 1860. N° 7.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 351. 1860. N° 10.

(3) M. Sartorius, de Waltershausen, a déjà fait connaître la présence de la baryte dans un feldspath orthose qui se trouve dans la dolomie, à Binnen (Valais),

Digitized by Google

Analyse d'une pseudomorphose d'amphigène,
par **M. C. BERGEMANN** (1).

Cette pseudomorphose se rencontre à Oberwiesenthal, en beaux icositétraèdres d'une densité de 2,561, peu attaquables par les acides, difficilement fusibles.

L'analyse en a donné les résultats suivants :

		Oxygène.	
Silice	60,46	30,37	
Alumine	22,11	10,32	
Potasse	13,53	2,29	3,33
Soude	0,52	0,13	
Protoxyde de fer	1,98	0,43	
Magnésie	1,22	0,48	
	99,82		

Les rapports de l'oxygène de la silice à celui de l'alumine et à celui des bases à 1 atome sont 9,4 : 3,1 : 1, c'est-à-dire voisins de ceux de l'oligoclase 9 : 3 : 1. Les caractères physiques ne s'opposent pas à ce rapprochement.

Sur la composition de l'harmotome et de la phillipsite,
par **M. C. RAMMELSBERG** (2).

M. Rammelsberg a analysé de nouveau l'harmotome d'Andréasberg (I) et l'harmotome de Strontian (II), et a trouvé que ces minéraux renferment :

	(I)	Oxygène.	(II)	Oxygène.
Silice	48,49	25,16	47,52	24,66
Alumine	16,35	7,63	16,94	7,91
Baryte	20,08	2,10	20,25	2,12
Potasse	2,07	0,35	1,00	0,45
Soude	trace		1,09	
Eau	13,00	11,56	13,45	11,96
	99,99		100,25	

Ces deux analyses, de même que celles plus anciennes de Köhler, de Kerl, de Connel et de M. Damour, le conduisent à admettre pour

et qu'il a nommé *hyalophane*. D'après l'analyse de M. Stockar-Escher, la quantité de baryte contenue dans ce feldspath s'élève à 15 % environ. L'observation de M. Al. Mitscherlich n'en reste pas moins intéressante à cause de sa généralité. C. F.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 418. 1860. N° 15.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 622. 1860. N° 8.

Digitized by Google

les rapports suivants entre l'oxygène des bases à un atome d'oxygène, celui des sesquioxydes, celui de la silice et celui de l'eau :

$$RO : Al^2O^3 : SiO^2 : HO = 1 : 3 : 10 : 5.$$

Pour la phillipsite, la plus grande partie des analyses s'accorde avec les rapports 1 : 3 : 8 : 5, qui auraient toutefois besoin d'être appuyés sur de nouvelles expériences.

Ces différences de composition entre l'harmotome et la phillipsite sont remarquables à cause de la grande analogie des formes cristallines de ces deux minéraux (1).

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la présence du fluor dans la cendre du lycopode à manne, par le prince DE SALM-HORSTMAR (2).

L'herbe du lycopode à manne (*lycopodium clavatum*) séchée à 100° laisse 6 % de cendres.

Les cendres renferment 6 % de silice, soluble en très-petite partie dans le carbonate de soude.

La liqueur obtenue en traitant les cendres par les acides et le squelette siliceux qui reste après ce traitement donnent ensemble environ 0,4 de fluor pour 100 de cendres.

Action de l'hydrogène sulfuré sur des solutions de sulfate de zinc à divers degrés de concentration, par M. W. WERNICKE (3).

L'auteur a reconnu que la quantité de zinc précipitée par l'hydrogène sulfuré dans une solution neutre de sulfate de zinc augmente à mesure que la solution est plus étendue. Avec 1 partie de sulfate neutre de zinc, dissoute dans 0,779 d'eau, il y a eu précipitation de 0,0552 de l'oxyde de zinc contenu dans la solution. Avec 1 partie de sulfate et 76,95 d'eau, la portion précipitée s'est élevée à 0,509.

(1) M. Rammelsberg fait observer que l'harmotome et la phillipsite sont isomorphes, que l'on rapporte leurs formes au type du prisme à base carrée ou à celui du prisme rhomboïdal droit. L'examen des caractères optiques a tranché la question en faveur du prisme rhomboïdal droit. C. F.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 339. 1860. N° 10.

(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 655. 1860. N° 8.

Digitized by Google

Dosage volumétrique du protoxyde de manganèse,
par **M. E. LENSSEN** (1).

Le protoxyde de manganèse peut être dosé à l'aide du permanganate de potasse. Lorsque la solution manganeuse est additionnée d'un excès de ferricyanure de potassium fortement alcalin, elle abandonne un précipité formé d'un oxyde supérieur de manganèse et elle renferme alors une quantité correspondante de ferrocyanure qu'on peut titrer au moyen du permanganate de potasse.

Pour que le précipité ait une composition constante, il faut que la précipitation se fasse en présence d'une certaine quantité de perchlorure de fer. Alors le précipité est formé de peroxyde de manganèse mélangé avec du sesquioxyde de fer, et une molécule de protoxyde de manganèse absorbe 1 atome d'oxygène, en même temps que 1 molécule de ferricyanure de potassium se dédouble en 2 molécules de ferrocyanure.

Note sur le dosage de l'urane et de l'acide phosphorique,
par **M. F. PISANI** (2).

Lorsqu'on verse du phosphate de soude dans une dissolution acétitique d'oxyde d'urane, ce dernier est complétement précipité à l'état de phosphate ayant pour formule :

$$(Ur^2O^3)^2,PhO^5.$$

L'auteur, en s'appuyant sur ce fait, propose de doser l'urane et l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'urane, et il indique avec détail la manière dont il convient d'opérer (3).

Note sur quelques réactions des sels de fer, d'urane et d'alumine. Séparation de l'urane et du fer, par **M. F. PISANI** (4).

Sels de fer. — L'oxalate d'ammoniaque en excès empêche les sels de peroxyde de fer de se colorer en rouge par l'acide acétique ; dans ces

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 488. 1860. N° 15.

(2) *Comptes rendus*, T. LII, p. 72. Janvier 1861.

(3) Ce procédé nous paraît tout à fait identique, quant au principe et même quant à la manière d'opérer, avec celui que M. Leconte a publié il y a quelques années et qui a fait le sujet de sa thèse à la Faculté de médecine de Paris. Seulement M. Pisani admet que le phosphate précipité a pour formule $(U^2O^3)^2PhO^5$, tandis que M. Leconte lui attribue la formule $(U^2O^3)^3PhO^5$. Il convient de rappeler en même temps que MM. W. Knop et R. Arendt ont également appliqué les sels d'urane au dosage de l'acide phosphorique (*Chemisches Centralblatt*, 1856, p. 737, 769, 803.)

(4) *Comptes rendus*, T. LII, p. 107. Janvier 1861.

Digitized by Google

conditions le phosphate de soude n'en précipite pas de phosphate de fer. Si l'on remplace l'acide acétique par l'acétate de soude, la liqueur ne se colore pas davantage, mais elle précipite alors par le phosphate de soude.

Sels d'urane. — Le phosphate de soude ne précipite pas l'urane dans une liqueur acétique, si l'on y ajoute préalablement de l'oxalate d'ammoniaque.

Sels d'alumine. — En présence d'un grand excès d'oxalate d'ammoniaque, l'alumine n'est pas précipitée immédiatement par l'ammoniaque et le sulfure ammonique, mais au bout d'un certain temps, suivant sa proportion, elle se précipite, surtout à l'aide de la chaleur.

Séparation de l'urane et du fer. — Lorsqu'on emploie comme d'ordinaire pour cette séparation le carbonate d'ammoniaque, on sait qu'il se dissout toujours une petite quantité de fer avec l'urane. Voici un moyen de rendre cette séparation rigoureuse : comme l'oxyde d'urane en solution dans le carbonate d'ammoniaque ne précipite pas par le sulfure ammonique, il suffit d'ajouter à la liqueur séparée par filtration d'avec l'oxyde de fer quelques gouttes de ce dernier réactif pour en éliminer à l'état de sulfure la petite quantité de fer qui aura été dissoute. Après une nouvelle filtration, on aura une liqueur contenant tout l'urane sans traces de fer.

Dosage volumétrique de l'antimoine, par **M. R. SCHNEIDER** (1).

Le sulfure d'antimoine, précipité par l'hydrogène sulfuré dans les solutions renfermant soit l'acide antimonieux, soit l'acide antimonique, est décomposé par l'acide chlorhydrique chaud en dégageant exactement 3 molécules d'acide sulfhydrique pour un atome d'antimoine. Cette circonstance permet de doser l'antimoine par la méthode des volumes en précipitant ce corps par l'hydrogène sulfuré dans une solution additionnée d'acide tartrique, lavant soigneusement, introduisant le précipité avec le filtre dans un petit ballon et décomposant le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique étendu du cinquième de son volume d'eau. Le ballon est muni d'un tube de dégagement qui amène les gaz sulfhydrique et chlorhydrique dans une cornue à col renflé disposée comme pour les essais iodométriques par le procédé de M. Bunsen. La panse de la cornue est remplie d'eau bouillie additionnée de 30 à 50 centimètres cubes d'une solution d'ammoniaque.

La distillation terminée, on s'assure que le liquide de la cornue est

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 634. 1860. N° 8.

Digitized by Google

encore alcalin; après l'avoir laissé refroidir dans la cornue, on le verse rapidement dans un vase jaugé et on l'étend d'eau bouillie jusqu'au volume de 1/2 litre ou de 1 litre. On emploie pour le titrage 1/5 ou 1/10 de la nouvelle solution, et on procède à cette opération comme d'ordinaire, à l'aide de la liqueur d'iode, après avoir étendu encore cette portion de son volume ou du double de son volume d'eau, et après l'avoir rendue légèrement acide par l'acide sulfurique étendu. On arrive à des résultats plus exacts en recueillant l'acide sulfhydrique dans une solution d'arsénite de soude et en titrant, avec la liqueur d'iode, le reste de l'arsénite de soude.

Notices analytiques, par **M. H. ROSE** (1).

Précipitation du mercure à l'état de protochlorure par l'acide phosphoreux. — La meilleure manière de doser le mercure consiste à le précipiter à l'état de protochlorure par l'acide phosphoreux. Lorsque la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique libre, on peut en élever la température jusqu'à 60° sans que le protochlorure de mercure soit réduit à l'état métallique par l'acide phosphoreux. Le précipité de protochlorure ne se forme pas immédiatement dans les liqueurs très-étendues; il faut abandonner le mélange à lui-même pendant 12 heures environ. Le chlorure se dépose très-bien, surtout quand la liqueur est suffisamment acide.

Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau froide ou même chaude, et séché à 100°.

Ce procédé s'applique très-bien au cas où la liqueur renferme beaucoup d'acide azotique; seulement il faut alors étendre la solution d'une quantité d'eau convenable.

Le mercure peut être séparé facilement par l'acide chlorhydrique et l'acide phosphoreux du cuivre, du cadmium, du zinc, et même du bismuth, de l'antimoine et de l'arsenic. Lorsqu'on a une liqueur renfermant du bismuth, il faut ajouter un grand excès d'acide chlorhydrique pour qu'il ne se précipite pas d'oxychlorure de bismuth. Le mercure étant séparé à l'état de protochlorure, le bismuth est précipité, dans la liqueur filtrée, sous forme d'oxychlorure, puis réduit à l'état métallique par fusion avec le cyanure de potassium.

Si la solution renferme de l'antimoine, on retient ce corps en dissolution à l'aide de l'acide tartrique, qui ne gêne pas la précipitation du chlorure mercureux.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 529. 1860. N° 8.

Digitized by Google

Séparation du mercure et du plomb. — La méthode précédente n'est pas applicable à la séparation du mercure et du plomb. Une partie du plomb se précipite à l'état de chlorure avec le protochlorure de mercure. Il vaut mieux, pour analyser un mélange de sels de ces deux métaux, ajouter à la solution de l'acide sulfurique et puis un volume d'alcool formant environ 1/6 du volume de la liqueur. Si cette dernière ne renferme pas assez d'acide chlorhydrique, et que la quantité d'acide sulfurique soit insuffisante, il peut se précipiter du sous-sulfate jaune de mercure, ce qu'on évite en ajoutant de l'acide sulfurique. Le sulfate de plomb est lavé à l'alcool faible acidulé par l'acide sulfurique.

Séparation du mercure et de l'argent. — La solution étendue est additionnée d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique. Après dépôt du chlorure d'argent, la liqueur surnageante est décantée; puis le chlorure précipité est chauffé avec une petite quantité d'acide azotique, le mélange est additionné d'eau et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et enfin filtré. Dans la liqueur filtrée, le mercure est précipité par l'acide phosphoreux.

Réduction du chlorure mercurique par les formiates alcalins. — M. de Bonsdorff avait proposé de précipiter le mercure à l'état de protochlorure par les formiates alcalins. Cette méthode peut conduire à des résultats tout à fait erronés, la réduction du bichlorure de mercure par les formiates alcalins n'ayant pas toujours lieu. L'affinité du chlorure mercurique pour les chlorures alcalins est si grande qu'en présence de ces corps les réactions ordinaires du mercure ne se produisent pas. Lorsqu'une liqueur renferme beaucoup d'acide chlorhydrique, on ne peut pas en précipiter l'oxyde de mercure par un alcali. La même chose a lieu en présence de l'acide sulfurique et de l'acide azotique. Une telle solution mercurique renfermant un grand excès de potasse n'est précipitée par le sulfhydrate d'ammoniaque que si l'on commence par sursaturer la base par un acide.

La même remarque s'applique aux chlorures des autres métaux précieux, et en particulier au chlorure d'or. En présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique ou de chlorures alcalins, une petite quantité de sel de protoxyde de fer ou d'acide oxalique peut ne pas réduire le chlorure d'or. La réduction n'a lieu que par un excès du réactif.

Dosage du mercure dans ses combinaisons solides par la distillation. — Lorsqu'on veut doser le mercure par distillation, il faut, surtout si le métal est à l'état de chlorure ou de sulfure, prendre certaines précautions, sans lesquelles une partie du chlorure ou du sulfure peut se volatiliser en échappant à la décomposition. L'opération se fait en in-

Digitized by Google

troduisant dans un tube de verre peu fusible, fermé par une de ses extrémités et long de 35 à 50 centimètres, une colonne de bicarbonate de soude, puis une colonne de chaux vive, puis un mélange intime du sel mercuriel avec de la chaux vive, et enfin une colonne de chaux vive. L'extrémité ouverte du tube est étirée et recourbée de manière à plonger dans une petite fiole renfermant de l'eau. On chauffe le tube comme pour une analyse organique, en commençant du côté de l'extrémité ouverte et en terminant par le bicarbonate de soude. L'opération finie, on coupe l'extrémité du tube recourbé ; on réunit tout le mercure dans la fiole, on le sèche avec du papier et ensuite sur l'acide sulfurique et on pèse.

Il ne faut pas remplacer la chaux vive par de l'hydrate de chaux ; cela présenterait surtout des inconvénients dans le cas où l'on aurait à analyser une combinaison sulfurée de mercure. L'eau agissant sur le sulfure de calcium donnerait naissance à de l'hydrogène sulfuré qui se dissoudrait dans l'eau du récipient et transformerait à la longue une partie du mercure réduit en sulfure. Il est même bon, dans ce cas, de remplacer le bicarbonate de soude par du carbonate de magnésie.

Les combinaisons renfermant de l'iodure de mercure ne sont pas entièrement décomposées lorsqu'on les traite comme il vient d'être dit. En même temps que du mercure métallique, il se condense à l'extrémité du tube du biiodure et du protoiodure de mercure.

Pour l'analyse de ces combinaisons, il faut avoir recours au cuivre métallique, et opérer avec ce corps comme on le ferait avec la chaux vive.

CHIMIE ORGANIQUE.

Transformation du propylène monobromé en un nouvel hydrocarbure de la composition C^3H^4, par M. V. SAWITSCH (1).

En soumettant le propylène monobromé à l'action des alcools sodés, on peut lui enlever 1 équivalent d'acide bromhydrique et le transformer en un carbure C^3H^4 (2) auquel l'auteur propose de donner le nom *d'allylène*.

Les détails de l'opération sont identiques à ceux que M. Sawitsch a

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 399. Mars 1861.
(2) C = 12 ; H = 1.

Digitized by Google

indiqués a propos de l'acétylène, à cette différence près qu'à l'amylate de soude on a substitué l'éthylate.

Lorsqu'on ouvre le ballon, préalablement refroidi, dans lequel la réaction s'est effectuée, il se dégage une quantité considérable d'un mélange gazeux qu'on fait passer à plusieurs reprises dans une solution ammoniacale d'oxydule de cuivre. Il se dépose alors dans celle-ci un volumineux précipité floconneux jaune serin. Ce corps, lorsqu'il est chauffé, se décompose avec déflagration et production d'une flamme rougeâtre; projeté dans le brome, il est détruit, en donnant lieu à un bruissement accompagné d'une flamme rouge; enfin les acides concentrés en dégagent immédiatement à froid un gaz qui est mis aussi en liberté, mais seulement à chaud, sous l'influence des acides dilués, et en particulier de l'acide chlorhydrique; ce gaz est l'allylène.

Il est incolore, doué d'une odeur forte et désagréable, quoique à un moindre degré que l'acétylène. Il brûle avec une flamme éclairante et très-fuligineuse.

Il précipite les solutions des sels mercureux et argentiques et donne deux combinaisons analogues par leur constitution à celle du composé cuivreux et instables comme lui.

L'analyse eudiométrique fournit pour un volume de gaz :

	Expérience.	Théorie.
Contraction	2,04	2,00
Acide carbonique	3,00	3,00
Oxygène consommé	4,05	4,00

On n'a pu contrôler la formule C^3H^4 = 2 volumes par la densité de vapeur faute d'une quantité suffisante de matière; mais le mode de formation de ce corps, sa composition, le parallélisme de ses propriétés avec celles de l'acétylène et notamment celle qu'il possède de précipiter les solutions ammoniacales de cuivre, ne peuvent laisser aucun doute sur cette formule.

L'auteur se borne à signaler, en outre, l'existence du bromure d'allylène, liquide limpide, incolore, d'une odeur qui rappelle celle du tribromure d'allyle, et qu'il a obtenu en faisant passer l'allylène dans le brome.

Faits pour servir à l'histoire de l'aldéhyde, par **M. MORKOWNIKOFF.**

Un extrait de ce travail a été publié dans notre dernier numéro (T. III, p. 98), mais au nom de l'auteur, M. Morkownikoff, on a substitué, par erreur, celui de M. Miasnikoff.

Digitized by Google

Substitution des corps électronégatifs (chlore, brome, iode, cyanogène, soufre) aux métaux dans les sels oxygénés. Production d'une nouvelle classe de sels dans lesquels les corps électronégatifs remplacent l'hydrogène basique, par **M. P. SCHUETZENBERGER** (1).

L'auteur a fait réagir des composés tels que le protochlorure d'iode, les chlorures de brome, de soufre, l'iodure de cyanogène, etc., sur des sels oxygénés, et il est parvenu à substituer les radicaux brome, iode, soufre, cyanogène, qui dans ces composés sont électropositifs, au métal du sel par une double décomposition qui peut se représenter par les équations suivantes, faciles à généraliser :

$$C^4H^3NaO^4 + ClI = ClNa + \underset{\text{Acétate d'iode.}}{C^4H^3IO^4}.$$

$$C^4H^3AgO^4 + ICy = IAg + \underset{\text{Acét. de cyanogène.}}{C^4H^3CyO^4}.$$

Dans de semblables produits, dont le premier est isomérique avec l'acide iodacétique, l'iode, au lieu d'être substitué à 1 équivalent d'hydrogène du radical acétyle, le serait à l'hydrogène basique.

Il est facile de prévoir que des composés de ce genre, s'ils peuvent exister, doivent jouir de propriétés toutes spéciales et surtout d'une grande instabilité. L'expérience a vérifié ces prévisions, et il est possible de préparer des sels oxygénés de chlore, de brome, d'iode, de cyanogène, comme on peut obtenir des sels de potassium, de plomb, etc.

Les acides acétique et hypochloreux anhydres, réunis à équivalents égaux à une très-basse température, se mélangent avec une couleur rouge : au bout d'un quart d'heure le mélange se décolore ; l'analyse de ce liquide conduit à la formule $C^4H^3ClO^4$, qui est celle de l'acide monochloracétique ; mais il ne peut être confondu avec ce dernier, car c'est un liquide incolore se dissolvant dans l'eau, en reproduisant de l'acide acétique et de l'acide hypochloreux ; il détone vers 100° en donnant du chlore, de l'oxygène et de l'acide acétique anhydre ; il se décompose à la température ordinaire et à la lumière. Le mercure en chasse le chlore

$$C^4H^3ClO^4 + Hg = Cl + C^4H^3HgO^4.$$

L'iode s'y dissout en se décolorant : il se dégage du chlore et il se forme de l'acétate d'iode $C^4H^3IO^4$ solide blanc, cristallin, isomère de l'acide iodacétique, et qui se décompose par la chaleur au-dessus de 100°, par l'eau et par l'alcool à la température ordinaire. En se décomposant par

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 135. Janvier 1861.

Digitized by Google

la chaleur, l'acétate d'iode fournit, chose remarquable, de l'acétate de méthyle selon l'équation :

$$2(C^4H^3IO^4) = I^2 + C^2O^4 + \underset{\text{Acétate de méthyle.}}{C^4H^3(C^2H^3)O^4}.$$

L'acétate d'iode s'obtient aussi en mélangeant équivalents égaux de protochlorure d'iode et d'acétate de soude sec. Lorsque le chlorure d'iode est en excès, on observe une réaction secondaire représentée par l'équation :

$$C^4H^3NaO^4 + 2ClI = I^2 + ClNa + C^2O^4 + \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{C^2H^3Cl}.$$

Le butyrate d'iode se prépare de la même façon.

Le brome se dissout à froid dans l'acétate de chlore et donne l'acétate de brome, qui est liquide et qui se décompose spontanément avec explosion au bout d'une heure ou deux.

Le soufre se dissout avec bruissement dans l'acétate de chlore, mais l'acétate de soufre se détruit immédiatement.

Le benzoate de soude et le chlorure d'iode s'échauffent légèrement ; si l'on chauffe davantage ce mélange, il distille un liquide qui paraît être de l'iodure de phényle $C^{12}H^5I$ et un corps solide très-semblable à la naphtaline. Dans cette expérience, la production du benzoate d'iode est très-probable.

L'auteur a entrevu aussi l'acétate de cyanogène et le sulfate de chlore (1).

Préparation du fulminate de mercure à l'aide de la lignone,
par **M. STAHLSCHMIDT** (2).

Ayant essayé de préparer le fulminate de mercure avec l'alcool méthylique, l'auteur a constaté que certains échantillons d'esprit de bois en fournissent, tandis que d'autres n'en donnent pas trace. En recherchant les causes de ces différences, il a reconnu que la production du fulminate, dans certains cas, tient à la présence de la lignone dans l'esprit de bois.

(1) Les faits très-remarquables découverts par M. Schützenberger me paraissent susceptibles d'une interprétation très-simple, si l'on admet que les composés qu'il a obtenus sont des acides anhydres mixtes. L'acétate de chlore est l'anhydride hypochloroacétique formé en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Anhydride hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\C^2H^3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta} = \left.\begin{matrix}Cl\\C^2H^3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta = 2\underset{\text{Anhydride hypochloroacétique.}}{\left[\left.\begin{matrix}Cl\\C^2H^3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\right]}$$

A. W.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 547. 1860. N° 8.

Digitized by Google

La lignone séparée de l'esprit de bois bouillait à 61°,5. L'analyse a fourni, pour sa composition, les résultats suivants :

$$C = 53,83. \quad H = 10,97$$

s'accordant avec plusieurs des analyses connues de lignone.

Les propriétés de ce liquide ne différaient pas de celles indiquées par MM. Weidmann et Schweizer et par les autres chimistes qui se sont occupés de la lignone.

Ee chauffant 6 parties de ce liquide étendu de 4 parties d'eau avec 4 parties d'une solution d'azotate mercureux ou mercurique, renfermant 1 de sel pour 8 d'eau, et en ajoutant peu à peu de 4 à 5 parties d'acide azotique monohydraté, il se produit une ébullition forte, mais régulière, et au bout d'un certain temps il se sépare du fulminate de mercure en petits cristaux. Il se dégage en même temps des vapeurs qui brûlent avec une flamme peu éclairante; condensées, ces vapeurs se résolvent en un liquide qui réduit l'azotate mercureux et qui laisse sur un verre de montre, lorsqu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée, quelques gouttelettes possédant une odeur âcre qui excite le larmoiement.

La liqueur dans laquelle s'est déposé le fulminate de mercure renferme du mercure, de l'acide oxalique et de l'acide acétique. Avec l'acide sulfurique concentré, elle donne lieu à un dégagement de protoxyde d'azote.

Le fulminate de mercure obtenu avec la lignone et séché sur l'acide sulfurique renfermait 64,8 % de mercure.

Dans la pensée que la lignone pourrait être une combinaison d'oxyde de méthyle et d'aldéhyde, l'auteur a saturé à la température de — 20° de la lignone par l'ammoniaque, et a chauffé le mélange au bain-marie pendant une journée, dans des tubes scellés, soit avec de l'eau, soit seul. Le contenu des tubes s'est coloré et est devenu épais; il n'a fourni, après évaporation, qu'un sirop incristallisable, d'une odeur narcotique et d'un goût amer, ne formant pas de combinaison insoluble avec le chlorure de platine.

Alcools et anhydrides polyglycériques, par M. A. V. LOURENÇO (1).

On sait que l'action du glycol bromhydrique sur le glycol en excès donne naissance aux alcools polyéthyléniques; l'analogie a fait supposer à l'auteur que les glycérines chlorhydriques agissant sur la glycé-

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 359. Février 1861.

Digitized by Google

rine en excès formeraient par une réaction analogue les alcools polyglycériques ; l'expérience a justifié ses prévisions.

On sature d'acide chlorhydrique gazeux une portion de glycérine étendue d'un tiers de son poids d'eau et chauffée à 100° ; on y ajoute une autre portion égale de glycérine et on chauffe le tout au bain d'huile à 130° pendant 12 à 15 heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant disposé de manière que les produits distillés y retombent. Au bout de ce temps, on soumet à la distillation le produit de l'opération, et on arrête lorsque la température a atteint 275°.

On soumet le restant du liquide, qui est brun, très-épais et coulant à peine à froid, à la distillation fractionnée dans le vide, en maintenant a pression à 10 millimètres ; on arrive ainsi à séparer un liquide bouillant entre 220 et 230°, et un autre liquide bouillant entre 275 et 285° sous cette pression.

Le premier produit est très-épais, insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude; l'alcool le dissout en toutes proportions.

L'analyse de ce liquide conduit à la formule :

$$\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^5 = 2\left(\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^5\\ \text{H}^4\end{matrix}\right\}\text{O}^5.$$

La réaction qui lui donne naissance peut être représentée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^5\\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{O}^3 + \left.\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^5\\ \text{H}^2\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\text{O}^2 = 2\left(\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^5\\ \text{H}^4\end{matrix}\right\}\text{O}^5 + \text{HCl}.$$

Cette combinaison, formée par la condensation de deux molécules de glycérine avec élimination d'un équivalent d'eau, est analogue, quant à sa constitution chimique, à l'acide pyrophosphorique, à l'acide phosphoglycérique et à l'acide citroglycérique (1). L'auteur l'appelle alcool diglycérique ou pyroglycérine.

Le liquide bouillant entre 275 et 285° sous la pression de 10 millimètres, est analogue au précédent et encore plus visqueux. Il renferme :

$$\text{C}^9\text{H}^{20}\text{O}^7 = \left.\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^5\\ \text{C}^3\text{H}^5\\ \text{C}^3\text{H}^5\\ \text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{O}^7$$

C'est un produit de condensation de 3 molécules de glycérine avec élimination de 2 molécules d'eau ; ce produit est analogue à l'alcool

(1) Lourenço (inédit).

Digitized by Google

triéthylénique dans la série des alcools condensés. Il paraît perdre 1 équivalent d'eau par des distillations répétées et se transformer en son premier anhydride :

$$\left.\begin{matrix}3(\mathrm{C}^3\mathrm{H}^5)\\ \mathrm{H}^3\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^6$$

Lorsque ces composés ont passé, le thermomètre monte jusqu'à 320° et fournit des produits de plus en plus condensés, comme cela arrive avec les alcools polyéthyléniques.

Le liquide qui a passé au-dessous de 275° sous la pression ordinaire contient, outre de l'eau et de l'acide chlorhydrique, un mélange de glycérine dichlorhydrique et de glycérine chlorhydrique plus condensées.

La partie de ce liquide bouillant entre 170 et 270° sous la pression ordinaire, est un mélange de pyroglycérine monochlorhydrique bouillant vers 270°, de pyroglycérine dichlorhydrique bouillant de 230 à 233°, et de glycérine dichlorhydrique. La portion passant de 230 à 233° a été traitée par la potasse récemment calcinée, en ayant soin de chauffer le ballon vers 100° au bain-marie; on décante le liquide pour le séparer du chlorure de potassium formé, et on le distille.

Le produit passant entre 245 et 255° est un liquide incolore, limpide, huileux, soluble dans l'alcool et dans l'eau, insoluble dans l'éther; son analyse conduit à la formule

$$\mathrm{C}^6\mathrm{H}^{12}\mathrm{O}^4 = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}^3\mathrm{H}^5\\ \mathrm{C}^3\mathrm{H}^5\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^4.$$

Ce composé, métamère avec le glycide, combinaison non isolée, mais dont l'existence est mise hors de doute par les belles recherches de M. Reboul, présente les mêmes rapports avec la pyroglycérine que ceux qui lient le glycide à la glycérine.

L'auteur nomme ce composé pyroglycide ou métaglycérine.

Une autre manière d'obtenir les composés pyroglycériques mérite d'être signalée. Lorsqu'on distille lentement la glycérine, elle perd de l'eau, noircit et se boursoufle vers 290°; si l'on reprend par l'éther la portion qui a passé entre 130 et 260°, cette portion est dissoute en partie; la portion insoluble, soumise à la distillation, donne des composés polyglycériques bouillant jusqu'au-dessus de 300°, sous la pression de 10 millimètres.

L'explication la plus naturelle de ce fait est que la glycérine, en perdant 1 équivalent d'eau, donne probablement naissance au glycide, lequel, en se combinant avec 1, 2 ou 3 molécules de glycérine, forme

Digitized by Google

des composés polyglycériques, de même que l'oxyde d'éthylène donne naissance aux alcools polyéthyléniques en agissant sur 1, 2 ou 3 molécules de glycol. Ce fait donne aussi une explication plausible de la formation des trois modifications d'acide phosphorique qu'on obtient en chauffant jusqu'à 316° le phosphate de soude et d'ammoniaque

$$PhO^5,NaO,AmO,HO$$

ou le phosphate acide de soude $PhO^5,NaO,2HO$.

L'auteur établit le parallèle suivant :

$$\left.\begin{matrix}Ph\Theta\\Na\end{matrix}\right\}\Theta^2 \text{ correspond à } \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

Métaphosphate de soude de M. Graham. — Glycide.

$$\left.\begin{matrix}2Ph\Theta\\Na^2\end{matrix}\right\}\Theta^4 \text{ correspond à } \left.\begin{matrix}2(C^3H^5)\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$$

Métaphosphate insoluble de M. Maddrell (1). — Pyroglycide.

$$\left.\begin{matrix}3Ph\Theta\\Na^3\end{matrix}\right\}\Theta^6 \text{ correspond à } \left.\begin{matrix}3(C^3H^5)\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^6$$

Métaphosphate de MM. Fleitmann et Henneberg (2). — Anhydride triglycérique.

Sur quelques éthers éthyliques des alcools polyglycériques, par MM. REBOUL et LOURENÇO (3).

On sait que les anhydrides des éthers glycériques sont susceptibles de se combiner avec les acides, l'eau, les alcools (4), et que le résultat de cette union directe est un éther de la glycérine. Il devenait dès lors probable qu'en faisant réagir ces anhydrides sur les composés glycériques eux-mêmes il devait se former de nouveaux corps appartenant au type d'une glycérine condensée, la pyroglycérine (5), qui offre vis-à-vis de la glycérine la même relation que l'alcool diéthylénique vis-à-vis du glycol.

L'expérience a confirmé ces prévisions; si l'on chauffe en effet à 200° de la diéthylglycérine avec de l'épichlorhydrine (glycide chlorhydrique),

(1) Maddrell *Annalen der Chemie und Pharmacie*. Bb. LXI, s. 53.
(2) Fleitmann und Henneberg (même journal). Bd. LXV, s. 304.
(3) *Comptes rendus*, T. LII, p. 401. Mars 1861.
(4) Reboul, *Annales de Chimie et de Physique*. Septembre 1860.
(5) Voir le mémoire précédent.

Digitized by Google

une certaine portion de ces deux corps s'unit par addition directe et forme un composé qui, soumis à l'analyse, donne des résultats conduisant à la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)^2\\(C^2H^5)^2\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O^4 = \underset{\text{Glycide chlorhydrique.}}{C^3H^5ClO} + \underset{\text{Diéthylglycérine.}}{C^3H^6(C^2H^5)^2O^3}$$

C'est l'éther chlorhydrodiéthylique de l'alcool diglycérique. Il est liquide, oléagineux, légèrement coloré en jaune, à peine soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 1,11 à 17°; il bout à 285°.

Ce composé se produit aussi lorsqu'on chauffe à 200° en vases clos un mélange de glycide chlorhydrique et d'alcool; outre ce corps, il se produit dans cette réaction la glycérine chlorhydro-éthylique et les glycérines dichlorhydrique et diéthylique.

On obtient un second éther de l'alcool diglycérique lorsqu'on fait réagir le glycide chlorhydrique sur l'éthylate de soude. Quand toute la diéthyline a passé, on voit le thermomètre s'élever jusque vers 280°. On recueille ce qui passe de 280 à 300°; une seule rectification suffit pour en retirer un liquide bouillant à 290°, dont la composition se représente par la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)^2\\(C^2H^5)^3\\H\end{matrix}\right\}O^5.$$

Cet éther, que les auteurs nomment pyroglycérine triéthylique, est incolore, oléagineux, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; sa densité est 1,00 à la température de 14°. Le carbonate de potasse le sépare de sa solution aqueuse.

Lorsque dans cette préparation le thermomètre s'est élevé jusqu'à 300°, il reste encore dans la cornue un liquide oléagineux qui bout de 150 à 200° sous la pression de 10 millimètres. Son analyse conduit à la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)^3\\(C^2H^5)^4\\H\end{matrix}\right\}O^7,$$

qui fait de ce corps l'éther tétréthylique de l'alcool glycérique

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)^3\\H^5\end{matrix}\right\}O^7.$$

Ce liquide est légèrement jaunâtre, limpide, soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'une densité de 1,022 à 14°.

Digitized by Google

Remarques sur les densités de vapeur anomales,
par **M. A. W. HOFMANN** (1).

Dans un travail précédent (2) l'auteur a montré que les molécules des diamines comme celles de *tous* les autres composés bien examinés correspondent à 2 volumes de vapeur (3), et a essayé d'expliquer l'anomalie apparente qu'offrent les densités de vapeur des diamines hydratées en admettant que leur volume de vapeur déterminé expérimentalement constitue un mélange de la vapeur de la base anhydre et de la vapeur de l'eau. Ainsi l'éthylène-diamine hydratée est supposée se dédoubler sous l'influence de la chaleur en éthylène-diamine anhydre (2 volumes de vapeur) et en eau (2 volumes de vapeur) :

$$C^2H^{10}Az^2O = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O \text{ (4).}$$

Voici une observation qui semble donner la solution expérimentale de cette question.

L'éthylène-diamine, lorsqu'on la soumet à l'action de l'iodure d'éthyle, donne une série de dérivés éthylés parmi lesquels la base diéthylée est particulièrement digne d'attention. A l'état anhydre cette base constitue un liquide oléagineux renfermant

$$C^6H^{16}Az^2 = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Avec l'eau elle forme un hydrate bien cristallisé qui renferme

$$C^6H^{18}Az^2O = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O.$$

La densité de vapeur de la base anhydre (rapportée à la densité de l'hydrogène = 1) a été trouvée par l'expérience = 57,61, ce qui montre que la molécule de la diéthyl-éthylène-diamine correspond à 2 volumes de vapeur, la densité théorique étant $\frac{114}{2} = 57$.

Pour le composé cristallin l'expérience a donné la densité de vapeur de 33,2. Ce nombre est en harmonie parfaite avec le résultat obtenu

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. X, p. 596. Juillet 1860.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, T. XLIX, p. 781. Novembre 1859.

(3) $H^2O = 2$ vol.

(4) H = 1; O = 16; C = 12, etc.

Digitized by Google

dans le cas de l'éthylène-diamine. Dans cette circonstance la base hydratée s'est encore dédoublée en une diamine anhydre et en eau; car la densité observée est celle d'un mélange de la vapeur de la diamine avec la vapeur d'eau, mélange dont la densité théorique, rapportée à celle de l'hydrogène, est de $\frac{57 + 9}{2} = 33$.

L'exactitude de cette interprétation est démontrée par une démonstration expérimentale fort élégante.

L'hydrate dont il s'agit perd son eau lorsqu'on le distille à plusieurs reprises avec un excès de baryte anhydre. Ce fait a suggéré l'idée d'opérer cette déshydratation à l'état de vapeur. En effet, si la vapeur obtenue en portant cet hydrate à une température supérieure de 15° à 20° à son point d'ébullition ne constitue en réalité qu'un mélange de base anhydre et d'eau en vapeur, et dans un état de dissociation (selon l'heureuse expression de M. Deville), il paraît très-probable que le volume se réduirait de moitié par l'introduction de la baryte anhydre. L'expérience a vérifié cette présomption.

Lorsqu'on fait arriver un fragment de baryte caustique dans la vapeur de l'hydrate de diéthyl-éthylène-diamine, maintenue à une température suffisante dans un tube chauffé par un bain de paraffine, on voit aussitôt le volume de la vapeur diminuer de moitié, la vapeur d'eau qui existe à l'état de liberté dans le mélange étant absorbée par la baryte caustique.

Recherches sur les polyammoniaques; sur une nouvelle base, la sulfamidobenzamine, et remarques sur les urées et quelques corps improprement désignés sous ce nom, par **M. A. W. HOFMANN** (1).

On sait que le benzonitrile, traité par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, donne du nitrobenzonitrile,

$$C^7H^4Az^2O^2 = C^7(H^4,AzO^2)Az,$$

substance solide et se déposant en belles aiguilles blanches.

Ce composé nitré est aisément attaqué par le sulfhydrate d'ammoniaque, selon la belle réaction de M. Zinin; du soufre est précipité, et lorsqu'on évapore le liquide, il se sépare une huile jaunâtre qui se solidifie peu à peu, quoique imparfaitement. Cette substance possède les propriétés d'une base faible. Sa purification est entourée de quelques difficultés, circonstance qui a empêché d'analyser ce nouveau

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. X, p. 598. Juillet 1860.

Digitized by Google

composé. Toutefois il n'est pas douteux que sa composition soit représentée par la formule

$$C^7H^6Az^2 = C^7H^4(AzH^2)Az.$$

Lorsque cette base oléagineuse est abandonnée au contact du sulfhydrate d'ammoniaque, elle se modifie graduellement et se transforme en un composé cristallin, soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais peu soluble dans l'eau. Purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, ce corps se présente en aiguilles blanches et brillantes. C'est une base organique bien définie. Avec l'acide chlorhydrique, elle donne un sel cristallin qui forme un précipité jaune orange avec le chlorure de platine.

La formule $C^7H^8Az^2S$ représente la composition de cette base, dont la formation s'accomplit en deux phases, selon les équations suivantes :

$$(1) \quad C^7(H^4AzO^2)Az + 3H^2S = 2H^2O + 3S + C^7H^6Az^2,$$
$$(2) \quad C^7H^6Az^2 + H^2S = C^7H^8Az^2S.$$

Cette nouvelle base sulfurée possède la même composition que la sulfo-carbonyl-phényldiamide (sulfocarbanilide), qui prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur le sulfocyanide de phényle.

Mais une comparaison, même superficielle, des propriétés des deux corps montre qu'ils sont isomériques et non identiques, le dernier étant représenté par la formule

$$\left.\begin{matrix}(CS)'' \\ (C^6H^5)' \\ H^3\end{matrix}\right\}Az^2,$$

tandis que le premier, la nouvelle base, possède une constitution exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix}C^7(H^4H^2Az)S \\ H \\ H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}(C^7H^4S)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Cette nouvelle base montre les relations les plus intimes avec un composé intéressant que M. Chancel a obtenu il y a quelques années en soumettant la nitrobenzamide à l'action des corps réducteurs. La base cristalline qui se forme dans cette réaction renferme $C^7H^8Az^2O$, et ne diffère du corps qui fait l'objet de la présente note que par la substitution de l'oxygène au soufre.

La formation de cette base oxygénée a donné lieu à un malentendu. Peu de temps avant sa découverte M. Hofmann avait obtenu, en faisant réagir la vapeur d'acide cyanique sur l'aniline, un corps possédant exac-

Digitized by Google

tement la même composition ($C^7H^8Az^2O$) et qu'il avait désigné sous le nom d'*anilurée*.

C'est le premier corps qui ait été découvert dans cette série remarquable connue sous le nom d'*urées composées*.

L'anilurée ou la phénylurée diffère des urées ordinaires par la manière dont elle se comporte avec les acides : elle est incapable de s'y combiner. Cette circonstance était de nature à jeter quelques doutes sur les affinités de ce corps avec l'urée, et ces doutes se sont fortifiés par la découverte que l'on doit à M. Chancel d'un corps possédant non-seulement la même composition que la phénylurée, mais doué de proportions basiques bien définies. Ce composé est l'amide de l'acide amidobenzoïque et peut être envisagé, selon M. Chancel, comme un dérivé de la benzamide :

$$\text{Benzamide} \ldots\ldots\ldots \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,$$

$$\text{Nitrobenzamide} \ldots\ldots \left.\begin{matrix} C^7(H^4AzO^2)O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,$$

$$\text{Amidobenzamide} \ldots \left.\begin{matrix} C^7(H^4AzH^2)O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Néanmoins les chimistes, par un accord tacite en quelque sorte, ont continué à envisager ce dernier composé comme la vraie phénylurée. L'auteur examine si cette idée est en harmonie avec les propriétés connues de cette substance.

Il rappelle que l'urée prend naissance au contact de l'acide cyanique et de l'ammoniaque, et que tel est précisément le mode de formation de la vraie phénylurée, celle qui se forme par l'action de l'acide cyanique sur la phénylamine ou par l'action de l'ammoniaque sur le cyanate de phényle. Aucun composé cyanique n'intervient, au contraire, dans la formation de l'amidobenzamide de M. Chancel.

En outre la vraie phénylurée se décompose sous l'influence des alcalis en phénylamine et en acide carbonique, comme l'urée se décompose en ammoniaque et en acide carbonique. L'amidobenzamide, au contraire, se dédouble en acide amidobenzoïque et en ammoniaque, et ce n'est qu'en fondant l'acide amidobenzoïque avec de la potasse caustique qu'on parvient à le résoudre en acide carbonique et en phénylamine.

En terminant l'auteur fait remarquer que le composé obtenu par l'action des agents réducteurs sur la nitrobenzophénone, et désigné

Digitized by Google

sous le nom de *flavine*, ne constitue pas la diphénylurée, comme le pensait Gerhardt; la vraie diphénylurée prend naissance, comme la diéthylurée, par l'action de l'eau ou de la phénylamine sur le cyanate de phényle.

Faits pour servir à l'histoire des monamines. Ammoniaques composées par substitution inverse, par M. A. W. HOFMANN (1).

L'auteur a montré, il y a longtemps, que lorsqu'on soumet à la distillation le bromure ou l'iodure d'un ammonium quaternaire, ce composé se dédouble en bromure d'un radical alcoolique et en une ammoniaque tertiaire. C'est ainsi que l'iodure de tétréthylammonium se scinde en iodure d'éthyle et en triéthylamine.

Les sels des ammoniums tertiaires, secondaires et même primaires éprouvent sous l'influence de la chaleur un dédoublement analogue. Ainsi le chlorure de triéthylammonium donne dans ces circonstances du chlorure d'éthyle et de la diéthylamine, le chlorure de diéthylammonium donne du chlorure d'éthyle et de l'éthylamine, enfin le chlorure d'éthylammonium donne du chlorure d'éthyle et de l'ammoniaque.

Il en résulte qu'en soumettant à la distillation les chlorures ou les bromures des ammoniums composés, on peut parvenir à simplifier successivement la molécule ammoniacale, et à descendre dans la série par une suite de réactions tout à fait inverses de celles à l'aide desquelles M. Hofmann est parvenu autrefois à compliquer la molécule ammoniacale et à remonter dans la série.

L'auteur fait remarquer cependant que ces dernières réactions sont loin d'être aussi nettes que l'indiquent les formules précédentes. Ainsi il peut arriver qu'une portion du sel se sublime sans décomposition, ou que les produits de la réaction, séparés un instant, se reconstituent dans le récipient, ou enfin, si la température est trop élevée, qu'une portion du chlorure d'éthyle se décompose en éthylène et en acide chlorhydrique.

Sur la sensibilité des réactions de la strychnine, par M. F. G. WORMLEY (2).

Les réactions ont été produites avec de la strychnine pure dissoute dans la quantité nécessaire d'acide acétique.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. X, p. 594. Juillet 1860.

(2) *Silliman's American Journal of Science*, T. XXVIII, n° 83, p. 216. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 382. 1860. N°s 13 et 14.

Digitized by Google

L'ammoniaque indique 1/2500e de strychnine et 1/5000 au microscope; la potasse et le carbonate de potasse autant; le carbonate d'ammoniaque 1/1000.

L'iodure de potassium produit un précipité dans une solution de strychnine au 100e en quelques secondes; au 500e au bout de 2 minutes; au 2000e au bout de 7 minutes, et au 5000e après un temps plus long.

Le sulfocyanure de potassium indique immédiatement la présence de 1/100; au bout de quelques minutes, celle de 1/1000.

L'acide tannique précipite très-bien une solution au 1/20000, mais plus celle au 1/40000. Le précipité est soluble dans l'acide acétique, et aussi dans la potasse quand les liqueurs sont très-étendues.

Le chlorure de platine donne immédiatement un précipité jaune avec une solution au 100e; le précipité se forme après quelque temps dans une solution au 5000e, et on peut encore le reconnaître sur les parties du verre frottées par l'agitateur dans la solution au 10000e.

Cette dernière est précipitée par le chlorure d'or, mais non pas la solution au 40000e.

Le chromate neutre de potasse réagit au bout de quelque temps et faiblement sur la solution au 1000e; le chromate acide encore sur celle au 15000e.

L'acide picrique en solution alcoolique peut indiquer la présence de 1/20000 de strychnine au bout de quelques minutes.

La solution d'iode dans l'iodure de potassium est le réactif le plus sensible de la strychnine; avec une liqueur renfermant 1/80000 de ce corps, elle donne un précipité floconneux jaune et elle produit encore un trouble avec celle qui n'en contient plus que 1/100000.

Le brome dissous dans l'acide bromhydrique donne avec 1/10000 de strychnine un précipité vert jaunâtre; avec 1/50000 un précipité jaune sale qui se redissout bientôt.

La réaction fondée sur l'emploi simultané du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique donne un résultat satisfaisant pour 1/1000 de strychnine en solution; pour la strychnine sèche, la coloration est faible lorsqu'on n'emploie que 1/500 de grain. La présence d'une certaine quantité de morphine (2 à 3 fois le poids de strychnine) empêche la coloration de se produire.

Préparation du caramel et de l'assamare, par **M. J. J. POHL** (1).

L'auteur recommande, pour préparer le caramel, de chauffer le

(1) *Sitzungsberitche der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLI, p. 623. Juillet 1860.

Digitized by Google

sucre à 210° environ, sans dépasser 215°, afin d'empêcher autant que possible la formation de substances insolubles. Lorsque la masse fondue redevient solide et qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'eau, on la pulvérise, on lave à l'alcool de 0,834 et on sépare enfin au moyen de l'eau le caramel de la matière insoluble. L'alcool qu'on a employé pour laver le caramel laisse, lorsqu'on l'évapore, un résidu brun sirupeux d'un goût très-amer et qui présente tous les caractères de l'assamare. L'auteur a observé qu'une dissolution aqueuse d'assamare abandonnée pendant longtemps (1 à 3 ans) dans un flacon fermé, présente au bout de ce temps un goût sucré, tandis que de l'assamare, qu'on avait conservé sans addition d'eau, possédait après 3 ans le même goût amer qu'au commencement de l'expérience. Il paraît donc que l'assamare étendu d'eau se transforme lentement en sucre, probablement en glucose. En tenant compte de ce fait, la formule $C^{20}H^{11}O^{11}$, que M. Völkel a donnée à l'assamare, devient peu probable (1).

Mémoire sur la matière colorante de la gaude,
par **MM. Paul SCHUETZENBERGER et Alfred PARAF** (2).

La lutéoline, obtenue pour la première fois par M. Chevreul, n'a encore été soumise à aucune analyse.

Pour la préparer, on épuise la gaude par l'alcool, on précipite la solution par l'eau et on chauffe le précipité avec de l'eau à 250° dans un cylindre en acier fondu fermé par une vis en acier.

Après le refroidissement, on trouve les parois tapissées d'aiguilles jaunes, et au fond de l'éprouvette un culot de résine.

Ces cristaux, purifiés par deux dissolutions dans l'eau surchauffée, ont été analysés avant et après dessiccation, ainsi que la combinaison plombique.

Ces analyses conduisent aux formules suivantes :

Lutéoline cristallisée	$C^{24}H^{10}O^{12},HO$
Lutéoline séchée sur SO^3,HO	$C^{24}H^{10}O^{12}$
Lutéoline séchée à 150°	$C^{24}H^{8}O^{10}$
Lutéolate de plomb	$C^{24}H^{8}O^{10},2PbO$.

Sur l'agé ou axine, matière grasse siccative venant du Mexique,
par **M. F. HOPPE** (3).

Cette matière grasse provient d'une espèce de coccus qu'on élève au Mexique; l'axine en est extraite par ébullition avec de l'eau. Elle se

(1) M. Gerhardt a proposé pour l'assamare la formule $C^{24}H^{13}O^{13}$. Voir *Traité de Chimie organique*, T. II, p. 567.

(2) *Comptes rendus*, T. LII, p. 92. Janvier 1861.

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 102. 1860. Nos 9 et 10.

Digitized by Google

présente comme une masse butyreuse, revêtue d'une croûte dure d'un rouge orange. Son odeur est agréable et rappelle celle des fleurs d'arnica. Elle sert pour les usages chirurgicaux.

L'axine est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle absorbe rapidement l'oxygène de l'air. Saponifiée par la potasse et traitée par l'acétate de baryte, elle a fourni un sel que l'analyse a fait reconnaître pour du laurate de baryte. L'acide en a été isolé et a présenté tous les caractères de l'acide laurique $C^{24}H^{24}O^4$.

On a reconnu en outre la présence d'un autre acide, qui a été désigné sous le nom d'*acide axiniqué*; il se présente sous forme huileuse; il est brun, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il a donné à l'analyse des nombres voisins de ceux qu'exige la formule $C^{36}H^{28}O^4$. Il s'oxyde très-rapidement à l'air et se recouvre, au bout d'une à deux minutes, d'une pellicule qui arrête l'oxydation du reste de l'acide. Les produits d'oxydation paraissent consister en acide hypogéique, acide découvert par M. Gössmann dans l'huile d'arachide et en *aginine*, substance nouvelle insoluble dans l'alcool.

CHIMIE ANIMALE.

Sur la présence du sucre dans l'urine du renard, par M. DE VINTSCHGAU (1).

On sait par les expériences de M. Brücke que l'urine normale de l'homme renferme de petites quantités de sucre. L'auteur s'est proposé d'examiner si on en trouverait également dans l'urine d'un animal exclusivement carnivore. Il a expérimenté sur un renard enfermé dans une cage et a pris les dispositions nécessaires pour séparer l'urine, au moyen d'une suite de tamis, de la matière fécale. L'animal selon toute apparence était en bonne santé; la quantité d'urine qu'il fournissait journellement était de 70 — 80 centimètres cubes en moyenne.

L'urine du renard est trouble, parce qu'elle contient en suspension des gouttelettes de matière grasse. Elle présente une réaction acide et un poids spécifique = 1,063 — 1,069 à une température de 18 — 24°.

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. LII p. 523. Novembre 1860.

Digitized by Google

Elle renferme de l'albumine et une très-grande proportion d'urée, à laquelle, selon l'auteur, il faut probablement attribuer la densité si élevée que présente cette urine. M. de Vintschgau y a constaté la présence d'une très-petite quantité de sucre, en se servant des méthodes proposées par M. Brücke (1). Il a eu occasion en même temps de se convaincre que le précipité que l'urine donne avec l'acétate basique de plomb renferme des traces de sucre, ainsi que M. Brücke l'a indiqué pour l'urine de l'homme.

Procédé pour l'extraction de la xanthine et des corps analogues des organes des animaux, par **M. G. STAEDELER** (2).

La xanthine et les corps analogues ne sont pas entièrement précipités par le sous-acétate de plomb, et il s'en trouve une portion dans la liqueur filtrée et débarrassée de plomb par l'hydrogène sulfuré. On obtient une précipitation plus complète en employant à la fois le sous-acétate de plomb et l'acétate de mercure.

Voici le procédé général pour l'extraction de ces corps : Les matières animales, hachées et broyées avec du verre pilé, sont traitées par l'alcool chaud; l'alcool est séparé par expression. Le résidu est soumis à la digestion pendant quelques heures, avec de l'eau à 50°, puis exprimé, et le liquide est réuni à la liqueur alcoolique. L'alcool est chassé par distillation; les flocons d'albumine coagulée sont séparés à l'aide d'un filtre, et la liqueur, évaporée autant que possible, est traitée successivement par l'acétate de plomb, par le sous-acétate de plomb, et par l'acétate de mercure. $5^{kil},5$ de viande de chien traités de la sorte ont donné, après filtration du précipité produit par l'acétate de plomb avec le sous-acétate de plomb, un précipité qui, recueilli après 12 heures et décomposé par l'hydrogène sulfuré, a laissé à l'évaporation $0^{gr},052$ de xanthine et en outre une certaine quantité d'inosite. La liqueur ayant été précipitée ensuite par l'acétate de mercure, et le précipité décomposé par l'hydrogène sulfuré, on a obtenu $1^{gr},312$ de xanthine et d'hypoxanthine, c'est-à-dire en tout 0,025 % de la viande employée.

La viande et le foie de bœuf ont fourni 0,015 et 0,011 % de xanthine et d'hypoxanthine; le pancréas et les reins encore moins; la rate beaucoup moins; enfin les glandes parotides et sublinguales, les glandes lymphatiques du cou et le cerveau de bœuf se sont trouvés les organes les plus pauvres en xanthine et en corps analogues.

(1) Voyez à cet égard *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 47, et T. II, p. 218.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 102. [Nouv. sér., T. XL.] Octobre 1860.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE.

Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques,
par **M. J. S. STAS** (1).

Sous ce titre, M. Stas, a publié une série de déterminations qui l'ont occupé pendant plusieurs années et qui ont eu pour objet de fixer les rapports qui lient entre eux les équivalents de divers corps simples. Depuis les remarquables expériences de M. Dumas ayant pour but de fixer avec précision l'équivalent de l'hydrogène, on peut dire qu'on n'avait pas vu de travaux d'analyse ou de synthèse exécutés sur une pareille échelle. Les soins les plus minutieux et les plus consciencieux que peut apporter un expérimentateur habile et exercé pour s'assurer de la pureté du corps en expérience, pour garantir la rigueur des pesées et la concordance des résultats, recommandent ce mémoire à l'attention des chimistes. Tous cependant n'adopteront peut-être pas les conclusions absolues que l'auteur a formulées relativement à la question de philosophie naturelle qu'il a entrepris d'élucider.

Le cadre de ce recueil ne nous permettra pas de reproduire les expériences dans tous leurs détails. L'auteur a pris le soin de publier minutieusement toutes les données et tous les éléments de ses déterminations. Nous nous bornerons à un exposé succinct des méthodes, en offrant ensuite sous forme de tableau les moyennes des expériences.

On sait que la détermination de l'équivalent du carbone, en partant de la synthèse de l'acide carbonique opérée par la combustion du diamant dans l'oxygène, avait amené MM. Dumas et Stas à discuter de nouveau l'hypothèse du docteur Prout relative aux équivalents multiples de l'hydrogène. Ces expériences, qui datent de 1840, avaient conduit au rapport de 3 : 8 pour représenter la combinaison du carbone avec l'oxygène dans l'acide carbonique. La synthèse de l'eau, exécutée par M. Dumas en 1843, répétée ensuite par MM. Erdmann et Marchand, avait donné le rapport pondéral 1 : 8 pour l'hydrogène et l'oxygène contenus dans l'eau.

Les expériences de M. Marignac faites en 1842 et 1843 ont porté sur les équivalents du chlore, du brome, de l'iode, de l'azote, de l'argent et du potassium et ont eu pour but de soumettre la loi de Prout à un

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 1860, 2e série, T. X. N° 8.

Digitized by Google

nouvel examen. En ce qui concerne les équivalents de l'argent, du potassium, de l'iode, du brome et de l'azote, il n'y aurait point de difficulté, d'après M. Marignac, à adopter des nombres conformes à la loi de Prout; mais, en ce qui concerne le chlore, pour maintenir l'exactitude du principe, il faudrait réduire de moitié l'unité fondamentale pour avoir un multiple par un nombre entier.

En 1857 M. Dumas a publié sur les équivalents des corps simples un mémoire important. En se fondant sur les expériences de M. Marignac relatives à l'argent, M. Dumas arrive à conclure qu'un grand nombre d'équivalents sont des multiples de l'hydrogène par 1, quelquefois par 0,5 ou même par 0,25.

M. Stas avoue qu'en commençant une nouvelle révision de divers poids atomiques, il avait une confiance presque absolue dans l'exactitude du principe de Prout. Les résultats publiés par l'auteur portent sur le chlore, le soufre, l'azote, le potassium, le sodium, le plomb et l'argent. Les déterminations des rapports ont été faites soit par *la voie de la synthèse*, soit par *la voie de la double décomposition*; M. Stas n'a eu recours à l'analyse que pour se procurer les éléments nécessaires au calcul des poids atomiques en fonction de l'oxygène.

Les bornes de cet extrait ne nous permettent pas de suivre l'auteur dans la discussion à laquelle il se livre pour justifier l'emploi des quantités considérables de matière mises en expérience. La description des balances (1), celle des méthodes de pesées, des vases employés, des précautions prises pour en assurer l'inaltérabilité, composent plusieurs chapitres où les renseignements les plus complets se trouvent consignés.

M. Stas indique d'abord la précaution qu'il a dû employer pour se procurer de l'eau, puis les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique chimiquement purs; il indique aussi les précautions prises pour amener à l'état de pureté absolue le chlorhydrate d'ammoniaque et le carbonate de soude qui lui ont servi dans ses expériences.

Passant ensuite à l'exposé général de ses recherches, l'auteur annonce avoir fait la synthèse :

1° Du chlorure d'argent;
2° Du sulfure d'argent;
3° De l'azotate d'argent;
4° De l'azotate de plomb;
5° Du sulfate de plomb.

(1) L'une des balances employées par M. Stas, chargée de 6 kilogrammes dans chaque plateau, trébuchait par l'addition de 1 milligramme.

Digitized by Google

L'analyse :

6° Du chlorate de potasse;
7° Du sulfate d'argent.

La recherche des nombres proportionnels pour

8° L'argent et le chlorure de potassium;
9° L'argent et le chlorure de sodium;
10° L'argent et le chlorure d'ammonium;
11° L'azotate d'argent et le chlorure de potassium;
12° L'azotate d'argent et le chlorure d'ammonium.

ARGENT.

Le procédé de Gay-Lussac fournissant, d'après M. Stas, de l'argent qui contient plus de $\frac{1}{10000}$ d'impuretés (silicium et fer), il a eu recours à plusieurs procédés pour obtenir de l'argent chimiquement pur.

1° Fusion du chlorure d'argent (purifié par l'eau régale) avec du carbonate de soude pur mélangé de 1/10 de nitre pur dans un creuset de porcelaine non vernie; le culot obtenu est refondu avec un peu de nitre et de borax pur et coulé dans une lingotière enduite de terre de pipe.

2° Méthode de M. Liebig. En traitant à froid le sucre de lait par une dissolution ammoniacale concentrée d'azotate d'argent additionnée de potasse pure, on obtient un précipité violacé d'argent qu'on fait digérer avec de l'ammoniaque. On le chauffe à 350°, ce qui donne au métal la couleur de l'argent. On fond avec un peu de nitre et de borax.

3° Électrolyse du cyanure double d'argent et de potassium pur. Le dépôt était recueilli sur une électrode en porcelaine recouverte d'un miroir d'argent obtenu par le procédé précédent. L'argent obtenu par cette électrolyse était fondu comme précédemment.

4° Enfin réduction de l'azotate d'argent, en solution étendue, par le phosphore divisé. On fait digérer dans l'eau ammoniacale; le métal séché est fondu comme précédemment.

Le procédé de M. Cavanna donne un métal très-pur; mais il n'est pas praticable en grand, comme M. Peligot l'a déjà fait remarquer.

Pour reconnaître la pureté de l'argent, M. Stas indique le moyen suivant : L'argent pur, en fusion à une température suffisante pour se volatiliser, ne doit pas se couvrir de taches et ne doit pas émettre de vapeur colorée; il suffit de cinq cent-millièmes de fer, de cuivre ou de

Digitized by Google

silicium pour que l'argent cesse de présenter les caractères indiqués plus haut.

Synthèse du chlorure d'argent par la combustion de l'argent dans le chlore. De plusieurs expériences exécutées sur des quantités qui ont varié de 70 à 100 grammes environ, il résulte que 100,000 d'argent produisent 132,841 — 132,843 — 132,843 de chlorure d'argent pur.

Synthèse du chlorure d'argent en dissolvant l'argent dans l'acide azotique, précipitant l'azotate formé par l'acide chlorhydrique gazeux amené à la surface de la solution, évaporant le tout dans le vase même et fondant le chlorure dans une atmosphère d'acide chlorhydrique, remplacée ensuite par un courant d'air. Il résulte de ces expériences que 100,000 d'argent produisent 132,849 — 132,846 de chlorure. (L'une des expériences a été faite sur près de 400 grammes d'argent.) *Par précipitation au moyen de l'acide chlorhydrique et lavage du chlorure,* 100,000 argent donnent 132,848 de chlorure. *Par précipitation au moyen du chlorure d'ammonium et lavage du précipité,* etc. 100,000 argent donnent 132,8417 de chlorure.

Synthèse de l'azotate d'argent. 6 expériences ont été faites dans des vases en verre de Bohême et 2 dans des vases en platine.

En voici la moyenne :

100,000 d'argent donnent 157,472, d'azotate d'argent, celui-ci étant maintenu en fusion jusqu'à pesées concordantes.

Synthèse du sulfure d'argent. Par la vapeur de soufre et l'argent au rouge, 100,000 d'argent fournissent en moyenne 114,8522 de sulfure.

Rapport entre l'argent et le chlorure de potassium, le chlorure de sodium et le chlorure d'ammonium. Ces nombres proportionnels peuvent être établis avec une telle exactitude que si l'on peut acquérir la certitude que les corps employés sont purs, le résultat obtenu doit être considéré comme absolument exact.

Argent et chlorure de potassium. Le chlorure de potassium a été obtenu :

1° Par le chlorate de potasse et purifié avec des soins indiqués minutieusement dans le mémoire;

2° Par la calcination du chloroplatinate de potassium;

3° Par le carbonate de potasse du tartre et l'acide chlorhydrique.

La méthode employée pour fixer les nombres proportionnels de l'argent et des chlorures de potassium, de sodium ou d'ammonium a été celle de Gay-Lussac pour les essais d'argent par voie humide. La dissolution de l'argent dans l'acide azotique a été faite en vases clos.

Digitized by Google

L'argent et les chlorures ont été pris en quantités proportionnelles en partant de la loi de Prout, savoir : 108 pour l'argent, 39 + 35,5 = 74,5 pour KCl, 23 + 35,5 = 58,5 pour NaCl et 4 + 14 + 35,5 = 53,5 pour AzH^4Cl. L'excédant d'argent après la précipitation, évalué par liqueurs titrées, fournissait les rapports cherchés. Nous renvoyons au mémoire original pour les détails d'opérations. 24 expériences faites sur des quantités d'argent comprises entre 3 grammes et 32 grammes ont donné en moyenne :

100,000 : 69,103 pour le rapport de l'argent à KCl.

Pour le chlorure de sodium préparé à l'état de pureté par différentes méthodes, la moyenne de quatorze expériences a été :

100,000 : 54,2078 :: Ag : NaCl.

Pour le rapport entre l'argent et le chlorure d'ammonium, M. Stas trouve, moyenne de 14 expériences :

Ag : AzH^4Cl :: 100,000 : 49,594.

Il insiste sur le mode de purification du chlorhydrate d'ammoniaque employé pour les analyses, attendu l'écart que présentent entre elles les déterminations de M. Marignac.

Rapport entre l'azotate d'argent et le chlorure de potassium. Ce rapport a été déterminé dans le but de soumettre les synthèses de l'azotate d'argent à un contrôle rigoureux. Si le sel produit avait retenu un excès d'acide ou d'eau, on l'aurait constaté de cette manière.

L'azotate d'argent employé était blanc, lamellaire, d'aspect nacré ; sa dissolution était neutre au tournesol. La pesée de l'azotate d'argent, pour être exacte, exige des précautions que l'auteur indique. Les poids de l'azotate et du chlorure ont été pris dans le rapport déduit de l'hypothèse de Prout, en admettant l'équivalent de l'azotate = 170 et celui du chlorure = 74,5.

L'opération a été conduite comme celle de la détermination des nombres proportionnels de l'argent et des chlorures alcalins.

La moyenne des expériences auxquelles M. Stas attribue la plus grande exactitude donne :

AzO^5,AgO : KCl :: 100,000 : 43,8758.

Rapport proportionnel de l'azotate d'argent et du chlorure d'ammonium. L'auteur trouve en moyenne :

AzO^5,AgO : AzH^4Cl :: 100,000 : 31,488.

Digitized by Google

PLOMB.

Synthèse de l'azotate et du sulfate de plomb. La préparation du plomb pur a présenté encore plus de difficultés que celle de l'argent pur. L'auteur a préparé d'abord du carbonate de plomb pur, et il l'a décomposé par le cyanure de potassium en fusion; il a chauffé le métal obtenu une seconde fois avec du cyanure de potassium dans un creuset de porcelaine.

Le plomb a été aussi obtenu par la réduction du chlorure; le chlorure a été réduit soit par le cyanure de potassium, soit par un mélange de carbonate de soude et de flux noir.

Azotate de plomb. Une fois le plomb purifié, on l'attaque par l'acide azotique concentré; il se forme peu à peu de l'azotate de plomb cristallin, qui se dissout très-peu dans l'excès d'acide azotique; il faut près de 48 heures pour attaquer, à une température d'environ 75°, 150 à 200 grammes de plomb. On entretient la chaleur nuit et jour jusqu'à dessiccation complète après l'attaque entière du plomb; ensuite on porte le tout à une température de 125 à 130°. Enfin on chauffe pendant plusieurs jours à 140° dans un courant d'air sec. L'auteur insiste sur la difficulté que présente la dessiccation du nitrate de plomb et sur les soins à prendre dans cette opération.

En moyenne, 100,000 de plomb ont fourni 159,974 d'azotate de plomb séché dans l'air, et 159,964 lorsqu'on le desséchait dans le vide à 155°.

Synthèse du sulfate de plomb. Nous renvoyons au mémoire original pour ce qui concerne les précautions laborieuses prises par l'auteur afin de transformer en sulfate l'azotate de plomb obtenu dans les opérations précédentes. 100,000 de plomb produisent, en moyenne, 146,4275 de sulfate de plomb.

ANALYSE DU CHLORATE DE POTASSE.

La détermination de l'oxygène contenu dans le chlorate de potasse a déjà été faite par plusieurs chimistes. Les résultats concordants de Berzelius, de M. Pelouze et de M. Marignac sont en désaccord avec ceux de M. Maumené et ceux de M. Penny, dont l'auteur a pu apprécier l'exactitude. Pour cette détermination, M. Stas a employé deux méthodes distinctes qui devaient donner des erreurs en sens inverse. L'une des méthodes consiste à décomposer le chlorate par la chaleur en pesant le résidu; l'autre consiste à décomposer le chlorate par l'acide chlorhydrique et à peser le résidu de chlorure : c'est le procédé de Penny, mais il a été modifié dans son exécution.

Digitized by Google

Le chlorate ne contenait ni fer, ni manganèse, ni cuivre, ni chlorure, ni sulfate alcalins; mais il retenait des traces de silice qu'il n'était pas possible de séparer sans décomposer le sel.

Calcination du chlorate de potasse. La calcination du chlorate a été faite dans des ballons de verre dur. Le chlorate avait été desséché dans le vide sec à 200°. Le ballon était chauffé dans un lit de magnésie; le col du ballon était horizontal, terminé par un robinet, et communiquait à l'aide d'un tube de caoutchouc avec un tube de verre dur, de Bohême, long de 60 cent. et effilé aux deux bouts; à chaque bout se trouvait un tampon d'amiante; les 9/10 de la longueur étaient remplis d'argent pur pulvérulent précipité par le phosphore et destiné à retenir le chlore. Ce tube était séché et pesé; il communiquait avec deux tubes en U contenant de la ponce sulfurique pour empêcher l'entrée d'air humide. L'appareil était terminé par un tube plongeant dans l'eau d'un flacon de Woolf, muni lui-même d'un tube propre à recueillir les gaz.

Le tube contenant l'argent était maintenu au rouge sombre pendant toute la durée du dégagement de gaz.

Les résultats des expériences ont parfaitement concordé avec ceux de Berzelius, de M. Pelouze et de M. Marignac.

Décomposition du chlorate de potasse par l'acide chlorhydrique. Le chlorate de potasse préalablement fondu et couvert d'eau a été décomposé par l'acide chlorhydrique gazeux amené en excès sans produire sensiblement d'acide chloreux. Le ballon était entouré d'eau glacée. Les gaz qui sortent du ballon, après avoir subi un premier lavage, se rendent dans un flacon de Woolf contenant de l'eau pure destinée à retenir les traces de chlorure. On évapore et on dessèche le chlorure de potassium produit par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse.

Les expériences relatives à la décomposition du chlorate de potasse par la chaleur ont donné en moyenne les nombres suivants :

100,000 chlorate donnent 60,8428 chlorure de potassium.

D'un autre côté, 100,000 de chlorate traités par l'acide chlorhydrique ont donné en moyenne 60,846 de chlorure de potassium.

ANALYSE DU SULFATE D'ARGENT.

M. Stas a fait cette analyse en réduisant le sulfate d'argent par l'hydrogène, comme M. Struve l'avait déjà fait.

Le sulfate d'argent peut être fondu à une température voisine du

Digitized by Google

rouge sombre sans perdre sensiblement de son poids; il faut opérer cette fusion dans le platine et à l'abri des poussières organiques : à la température de sa fusion, le sulfate d'argent attaque le verre.

En moyenne :

100,000 sulfate d'argent, réduits par l'hydrogène, ont fourni 69,203 d'argent métallique pur.

Dans cette expérience remarquable, l'argent est déplacé par l'hydrogène et il distille de l'acide sulfurique.

CONCLUSIONS.

En partant de la loi de Prout, on a les poids atomiques suivants pour les 7 corps simples soumis par l'auteur à l'analyse :

Chlore	35,5
Soufre	16,0
Azote	14,0
Argent	108,0
Potassium	39,0
Sodium	23,0
Plomb	103,5

Voici le tableau que présente M. Stas pour mettre à même de juger si l'hypothèse du docteur Prout est ou non conforme à l'expérience :

D'après l'expérience, le rapport proportionnel	*D'après l'hypothèse du docteur Prout, le rapport proportionnel*
Entre l'argent et le chlore	
Est au minimum = 100,000 : 32,841	est comme 100,000 : 32,870
— au maximum = 100,000 : 32,850	
— en moyenne = 100,000 : 32,8445	
Entre l'argent et le soufre	
— au minimum = 100,000 : 14,849	est comme 100,000 : 14,814
— au maximum = 100,000 : 14,854	
— en moyenne = 100,000 : 14,852	
Entre l'argent et l'azotate d'argent	
— au minimum = 100,000 : 157,463	est comme 100,000 : 157,404
— au maximum = 100,000 : 157,481	
— en moyenne = 100,000 : 157,473	

Digitized by Google

Entre l'argent et le chlorure de potassium

Est au minimum	= 100,000 : 69,099	est comme 100,000 : 68,981
— au maximum	= 100,000 : 69,107	
— en moyenne	= 100,000 : 69,103	

Entre l'argent et le chlorure de sodium

— au minimum	= 100,000 : 54,206	est comme 100,000 : 54,166
— au maximum	= 100,000 : 54,209	
— en moyenne	= 100,000 : 54,2078	

Entre l'argent et le chlorure d'ammonium

— au minimum	= 100,000 : 49,590	est comme 100,000 49,537
— au maximum	= 100,000 : 49,600	
— en moyenne	= 100,000 : 49,5944	

Entre l'azotate d'argent et le chlorure de potassium

— au minimum	= 100,000 : 43,864	est comme 100,000 : 43,823
— au maximum	= 100,000 : 43,885	
— en moyenne	= 100,000 : 43,878	

Entre l'azotate d'argent et le chlorure d'ammonium

— au minimum	= 100,000 : 31,846	est comme 100,000 : 31,470
— au maximum	= 100,000 : 31,490	
— en moyenne	= 100,000 : 31,488	

Entre le plomb et l'azotate de plomb

— au minimum	= 100,000 : 159,959	est comme 100,000 : 159,903
— au maximum	= 100,000 : 159,982	
— en moyenne	= 100,000 : 159,969	

Entre le plomb et le sulfate de plomb

— au minimum	= 100,000 : 146,419	est comme 100,000 : 146,376
— au maximum	= 100,000 : 146,443	
— en moyenne	= 100,000 : 156,427	

Entre le chlorate de potasse et le chlorure de potassium

— au minimum	= 100,000 : 60,838	est comme 100,000 : 60,8163
— au maximum	= 100,000 : 60,853	
— en moyenne	= 100,000 : 60,846	

Entre le sulfate d'argent et le plomb

— au minimum	= 100,000 : 69,197	est comme 100,000 : 69,230
— au maximum	= 100,000 : 69,209	
— en moyenne	= 100,000 : 69,203	

Digitized by Google

Relativement aux synthèses d'azotate d'argent, M. Stas fait observer que 100,000 d'argent fournissent en moyenne 157,473 de ce sel au lieu de 157,404, nombre déduit de la loi de Prout.

Le rapport de l'azotate d'argent au chlorure de potassium a donné 100,000 : 43,878, au lieu de 100,000 : 43,823 d'après la loi de Prout.

D'après les expériences de M. Stas sur la calcination du chlorate de potasse :

100,000 de ce sel donnent 39,157 d'oxygène en moyenne; d'après l'action de l'acide chlorhydrique, on peut conclure que 100,000 de chlorate de potasse renferment 39,151 d'oxygène :	moyenne 39,154

Berzelius indique en	moyenne	39,151
M. Pelouze —	—	39,156
M. Marignac —	—	39,161

En résumé, voici les poids atomiques déduits des expériences de M. Stas :

L'oxygène étant représenté par	8,00
L'équivalent du chlorure de potassium devient	74,59
Celui de l'argent	107,943
— du chlore	35,460
— du potassium	39,130
— du sodium	23,050
— de l'ammonium	18,06
— de l'azote	14,041
— du soufre	16,0371
— du plomb (synthèse de SO^3,PbO)	103,453
— — (synthèse de AzO^5,PbO)	103,460

On voit par ces nombres que les poids atomiques de l'ammonium et de l'azote diffèrent de 4,02 au lieu de 4,00. Si les synthèses de l'azotate d'argent sont exactes, il faut que le poids atomique de l'hydrogène ne soit pas exactement le 1/8 de celui de l'oxygène; l'auteur se propose de revenir sur la synthèse de l'eau; car l'ensemble de ses recherches le porte à croire que l'erreur existe plutôt sur le poids atomique de l'hydrogène que sur celui de l'azote.

En terminant son mémoire, M. Stas s'exprime dans les termes suivants : « Aussi longtemps que pour l'établissement des lois qui régis-« sent la matière, on veut s'en tenir à l'expérience, on doit considérer « la loi de Prout comme une pure illusion et regarder les corps indé-« composables de notre globe comme des êtres distincts n'ayant aucun « rapport simple de poids entre eux. L'analogie incontestable de pro-« priétés qu'on observe dans certains éléments doit être cherchée dans

Digitized by Google

« d'autres causes que celles qui dérivent du rapport de poids de leurs « masses agissantes. »

Remarques de M. MARIGNAC au sujet du Mémoire précédent (1).

Après avoir payé un tribut d'éloges au mérite du travail de M. Stas, dont il donne une analyse, M. le professeur Marignac accompagne cet extrait de quelques réflexions que nous allons reproduire sommairement.

M. Marignac trouve les conclusions finales de M. Stas trop absolues. Il déclare « qu'il ne sera convaincu de l'exactitude de la détermi- « nation d'un poids atomique, ou plutôt qu'il ne se fera une idée « nette du degré de confiance qu'elle mérite, que lorsque ce poids « aura été obtenu par plusieurs méthodes absolument indépendantes « les unes des autres, reposant sur l'analyse de plusieurs composés « distincts. »

Ainsi, M. Marignac émet le vœu que M. Stas (qui a obtenu 107,943 et 107,924 pour l'équivalent de l'argent, en moyenne, dans deux séries d'expériences) puisse effectuer des analyses de sels d'argent à acides organiques, avec le soin qu'il apporte à ses travaux. M. Marignac rappelle qu'il était arrivé, en 1846, au nombre 107,968 pour l'argent, en ayant recours à cette dernière méthode. Peut-être trouverait-on d'autres méthodes, et l'on verrait alors si les différences entre les résultats fournis par les diverses méthodes sont réellement d'un ordre inférieur aux différences comprises entre ces résultats et ceux du calcul basé sur l'hypothèse de Prout.

Il faudrait, pour le contrôle en question, suivant M. Marignac, s'appuyer sur l'analyse et la synthèse de composés absolument distincts, et ne pas se contenter d'expériences qui ne diffèrent que par la manière de faire réagir les mêmes composés.

Lorsque M. Stas invoque, comme un contrôle de la synthèse de l'azotate d'argent les expériences par lesquelles il a déterminé le rapport proportionel entre cet azotate et le chlorure de potassium relié lui-même directement à l'argent, M. Marignac ne voit là qu'une confirmation de l'exactitude des expériences elles-mêmes, mais nullement un contrôle de la méthode expérimentale.

« Car, si l'on suppose, par exemple, que l'azotate d'argent, dans les « circonstances les plus normales de sa préparation, ne renferme pas

(1) *Archives des Sciences physiques et naturelles* (Bibliothèque universelle de Genève), 1860. [Nouv. pér., t. IX, p. 202.]

Digitized by Google

« ses éléments dans les proportions rigoureuses de leurs poids atomi-
« ques, toutes les méthodes les plus exactes, appliquées à son analyse
« ou à sa synthèse, donneront avec la même inexactitude le rapport
« de ces poids. »

Pour développer sa pensée à ce sujet, M. Marignac cite ses propres expériences sur l'acide sulfurique monohydraté. Il a démontré, en effet, que ce composé, considéré comme très-stable avant ses recherches, était au contraire très-instable; ce n'est que lorsqu'il a été amené à contenir un petit excès d'eau (1 p. 100 environ) qu'il devient parfaitement stable, sinon la plus légère élévation de température en dégage des vapeurs d'acide sulfurique anhydre.

Qui pourrait affirmer *à priori* que le sulfure ou l'azotate d'argent ne sont pas capables de retenir, à des températures élevées, soit un peu de soufre, soit un peu d'acide azotique, quand on voit l'acide sulfurique retenir bien au delà de 100° un petit excès d'eau?

Des causes d'erreur de ce genre, auxquelles on pourrait en ajouter d'autres encore, ne permettent pas à M. Marignac d'être convaincu que les écarts entre l'expérience et la loi de Prout ne puissent être expliqués par l'imperfection des méthodes expérimentales.

Admettant même que ces objections n'aient aucun fondement, il reste, pour M. Marignac, une seconde considération qui l'empêche de conclure avec M. Stas *que la loi de Prout n'est qu'une pure illusion, et que les corps simples sont des êtres nécessairement distincts.*

« Si les nombres de M. Stas ne s'accordent pas absolument avec ceux
« de Prout, ils s'en rapprochent du moins tellement qu'on ne peut
« considérer ce fait comme accidentel. On peut donc dire de la loi de
« Prout ce que l'on a dû dire des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, re-
« latives aux variations de volume des gaz. Ces lois, considérées long-
« temps comme absolues, ont été reconnues inexactes lorsqu'on a donné
« aux expériences le degré de précision atteint par M. Regnault et par
« M. Magnus. Néanmoins elles seront toujours considérées comme
« exprimant des lois naturelles, soit au point de vue pratique, (car
« elles permettent de calculer avec une approximation suffisante, dans
« la plupart des cas, les changements de volume des gaz), soit même
« au point de vue théorique, car elles expriment très-probablement la
« loi normale de ces changements de volume, abstraction faite de quel-
« ques influences perturbatrices dont on parviendra plus tard, peut-
« être, à calculer les effets. On peut croire qu'il en est de même de la
« loi de Prout. »

M. Marignac termine par une observation importante qui est due à

Digitized by Google

l'illustre chimiste qui a rappelé si vivement l'attention sur ces intéressantes questions.

« Le principe fondamental qui a conduit Prout à poser sa loi, c'est-« à-dire l'idée de l'unité de la matière, et toutes les conceptions plus « ou moins brillantes qui ont été basées sur ce principe, sont tout à « fait indépendantes de la grandeur de l'unité qui pourrait servir de « diviseur commun aux poids des corps simples, et que l'on pourrait, « par conséquent, considérer comme exprimant le poids des atomes « de la matière primordiale. Que ce poids soit celui d'un atome d'hy-« drogène, d'un demi ou d'un quart d'atome, ou qu'il en soit une frac-« tion infiniment plus petite, toutes ces considérations n'en conserve-« raient pas moins le même degré de probabilité. Il en résulterait « seulement des rapports de constitution moins simples entre les divers « éléments... »

De l'influence qu'exercent les parois de certains vases sur le mouvement et la composition des gaz qui les traversent,
par **M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE** (1).

On se sert souvent dans les laboratoires de vases en terre ou en grès non verni dans lesquels on opère des réactions avec les gaz à des températures élevées; ces vases conviennent très-bien à la plupart des opérations, mais ils sont perméables à l'hydrogène. D'ailleurs ils se laissent imbiber par l'eau et ils happent à la langue.

1° On prend un de ces tubes et on le fait traverser par un courant rapide d'hydrogène venant d'un gazomètre. Le vase en terre est fermé par deux bouchons de liége ou de caoutchouc traversés par deux tubes de verre. L'un amène l'hydrogène, l'autre le laisse sortir et vient plonger dans l'eau d'une cuve : si l'on ferme rapidement le robinet qui permet à l'hydrogène de s'écouler, non-seulement le gaz cesse de se dégager, mais encore l'eau monte brusquement jusqu'à une hauteur de 60 à 70 centimètres au-dessus de son niveau, comme si l'hydrogène était aspiré dans l'intérieur de l'appareil. L'eau ne redescend ensuite qu'avec une certaine lenteur.

Avec le gaz de l'éclairage, l'aspiration est moindre et paraît en rapport avec la densité de ce gaz; avec l'acide carbonique, l'aspiration est nulle; elle indique dans chaque cas le degré de perméabilité de la paroi relative à chacun des gaz.

2° Si l'on fait arriver l'hydrogène dans l'intérieur du tube avec plus

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 524. Mars 1861.

Digitized by Google

de lenteur, mais plus rapidement que dans la plupart des opérations, on recueille sur la cuve à eau un gaz qui n'est plus de l'hydrogène, mais de l'air pur.

3° Si l'on porte le tube de terre dans un foyer incandescent et qu'on y fasse passer un courant d'hydrogène, on recueille un mélange d'acide carbonique et d'azote (et de l'acide sulfureux si le combustible est du coke pyriteux), c'est-à-dire les gaz de la combustion dont le tube est entouré.

L'expérience réussit encore en soumettant les gaz intérieurs à une pression de 7 à 8 centimètres de mercure. Ainsi la présence de l'hydrogène pressé par 7 centimètres de mercure est, à l'égard des gaz extérieurs, une cause d'appel plus puissante que ne le serait un vide partiel opéré par la machine pneumatique.

4° On peut rendre cette expérience saisissante par la disposition que voici : on enferme le tube de terre dans un tube de verre plus large; on fait arriver de l'acide carbonique dans l'espace annulaire compris entre eux pendant que l'hydrogène traverse le tube de terre; les deux gaz sortent par deux tubes abducteurs distincts. L'un des deux courants de gaz est inflammable, et c'est précisément celui qui sort par l'extrémité de l'appareil communiquant directement avec la source d'acide carbonique. Les gaz ont changé d'enveloppe pendant ce court et rapide trajet.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'hydrogène et sur l'oxygène ozonisés, par **M. H. OSANN** (1).

L'hypothèse ayant été émise que l'hydrogène ozonisé de l'auteur pourrait devoir son pouvoir réducteur plus énergique à la production d'un des acides inférieurs du soufre qui accompagnerait l'hydrogène dégagé par la pile, M. Osann a cherché à s'assurer si en effet cette explication pouvait être admise. En faisant passer pendant une heure un courant d'hydrogène ozonisé dans une certaine quantité d'eau, il a constaté que l'eau reste neutre, ce qui n'aurait pas lieu en supposant le gaz mélangé d'un acide du soufre.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 20. 1860. N° 17.

Digitized by Google

Il a voulu se rendre compte ensuite des quantités relatives de l'hydrogène ozonisé absorbé par une solution d'argent, et de l'argent réduit. L'hydrogène électrolytique, lavé deux fois à l'eau distillée, était abandonné pendant un temps suffisant sur une solution d'azotate d'argent. On mesurait le gaz avant et après l'absorption, en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau, et on pesait l'argent réduit. Cet argent ne renfermait pas la moindre trace de soufre, ce qui est encore en contradiction avec l'hypothèse dont il a été question. On a trouvé en moyenne que 100 centimètres cubes de gaz absorbé précipitaient $1^{gr},43$ d'argent métallique (les résultats ont varié de $1^{gr},14$ à $1^{gr},80$). La proportion de gaz absorbée a été de 1,42 à 3,52 $^0/_0$ du volume employé. En regardant $1^{gr},43$ d'argent comme équivalant à 100 centimètres cubes, c'est-à-dire à $0^{gr},0088$ d'hydrogène ozonisé, on trouve que l'équivalent de l'hydrogène ozonisé est 0,66, ou les 2/3 de l'équivalent de l'hydrogène ordinaire.

Ces résultats ont porté M. Osann à revenir à une opinion qu'il avait abandonnée à la suite des expériences de M. Andrews, et à admettre que l'ozone et l'oxygène ordinaire possèdent des équivalents différents.

M. Osann croit être parvenu à fixer l'équivalent de l'ozone en analysant le corps jaune qui se produit lorsqu'on fait passer de l'oxygène ozonisé dans une solution d'oxyde de plomb dans la soude caustique, ou bien encore lorsqu'on décompose la même solution par la pile. Ce corps est caractérisé, aux yeux de l'auteur, comme une combinaison de l'ozone, par la propriété qu'il possède de bleuir la teinture alcoolique de gaïac. L'hypothèse la plus simple qu'on peut faire à son sujet est qu'il est composé d'oxyde de plomb et d'ozone (PbO,Oz).

On a trouvé dans le corps jaune obtenu par l'oxygène ozonisé :

Plomb 89,52 Oxygène 10,47.

Ce qui donne pour l'équivalent de l'ozone 4,27.

Le corps jaune obtenu à l'aide de la pile renfermait :

Plomb 88,86 Oxygène 11,14

d'où l'on peut déduire pour l'équivalent de l'ozone 5,16.

L'auteur conclut de ces deux expériences la moyenne 4,71, qu'il trouve à peu près d'accord avec les résultats qu'il avait obtenus anciennement dans ses déterminations numériques sur l'hydrogène ozonisé et sur l'ozone.

Nous avons rapporté avec quelque détail les expériences de M. Osann, quoiqu'il nous paraisse impossible d'admettre l'interprétation qu'il en donne. La première des analyses qu'il communique conduit à la for-

Digitized by Google

mule Pb^2O^3, qui exige Pb.89,6 — O.10,4. Il en résulte que la substance jaune qu'il a analysée paraît être une sorte de minium ayant pour formule PbO^2,PbO.

Il est évident d'ailleurs que si l'ozone constitue une modification allotropique de l'oxygène, son poids atomique ne saurait être que celui de l'oxygène ou un de ses multiples.

Note sur la présence de l'acide nitrique libre et des composés nitreux oxygénés dans l'air atmosphérique, par **M. S. CLOEZ** (1).

L'air ordinaire puisé par aspiration à 1 mètre de la surface du sol fait souvent passer la couleur bleue du tournesol à la couleur rouge permanente.

Ce phénomène ne s'observe pas indifféremment à toutes les époques de l'année; il est fréquent au commencement et à la fin de l'hiver.

Si on fait passer l'air dans une solution de carbonate de potasse pur, on trouve dans la liqueur du nitrate de potasse en quantité notable uni à des traces de chlorure alcalin; il n'y a pas de sulfate. Avec le carbonate de plomb on obtient du nitrate de plomb que l'auteur a fait cristalliser.

Le papier ioduré et amidonné n'a pas été employé à dessein, quoiqu'il soit bien plus sensible que le papier de tournesol pour reconnaître l'acide nitrique dans l'air; il se colore en effet instantanément dans de l'air additionné de 0,00005 de son volume d'acide hyponitrique.

L'action de l'air nitreux artificiel sur l'iodure du potassium en dissolution produit d'abord un composé salin ayant une réaction faiblement alcaline qui persiste en présence de l'iode, mais qui disparaît sous l'influence d'un excès d'air nitreux. Ce fait singulier se reproduit avec de l'air supposé contenir de l'ozone; il s'explique dans les deux cas en admettant la formation spontanée d'une petite quantité de nitrite de potasse dont la réaction est légèrement alcaline. Quoiqu'il en soit, il résulte de ce qui précède que les observations ozonométriques faites par le procédé imaginé par M. Houzeau sont aussi inexactes que celles qui ont été faites auparavant avec le réactif de M. Schönbein.

Sur l'acide sulfurique monohydraté, par **M. LYON PLAYFAIR** (2).

La densité de l'acide sulfurique monohydraté, fixée à 1,848, a été, dans ces dernières années, abaissée par MM. Marignac et Bineau à 1,842

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 527. Mars 1861.
(2) *Chemical News*. N° 58, p. 19. Janvier 1861.

Digitized by Google

et 1,845. Les expériences exécutées par M. Lyon Playfair, et basées sur la perte d'acide anhydre qu'éprouve à la chaleur l'acide monohydraté, démontrent que l'ancienne densité est plus exacte que la nouvelle, et qu'elle correspond véritablement à un acide sulfurique monohydraté qui, à son point d'ébullition, perd de l'acide anhydre, mais n'est sujet à cette décomposition qu'à partir de 550° Fahr. (286° C.). L'auteur recommande en conséquence de ne jamais pousser à une température plus élevée la concentration de l'acide sulfurique.

Sur la réduction par le sodium de l'hydrate de potasse, par M. GREVILLE WILLIAMS (1).

Si, après avoir fondu de l'iodure de potassium dans un tube de verre, on y projette des fragments de sodium, aucune réaction ne se manifeste, même au rouge vif. Mais si l'on place dans un long tube à essais un peu de caoutchine (Voyez p. 207) avec quelques fragments de sodium et de potasse caustique, et si l'on fait bouillir pendant quelque temps, on reconnaît, lorsque la matière est ensuite refroidie, que le sodium a complétement changé d'aspect et est devenu capable d'enflammer l'hydrogène qu'il fournit en décomposant l'eau. Si l'on soumet alors le métal à l'analyse, on voit qu'il constitue un alliage ne renfermant pas moins de 23,5 de potassium. M. Greville Williams termine son travail en exprimant l'espoir que cette remarquable réduction pourra être utilisée un jour pour la préparation du potassium.

Sur la réduction par le sodium des composés du potassium, par M. WANKLYN (2).

La réduction de la potasse caustique par le sodium qu'a fait connaître M. G. Williams est un phénomène très-remarquable, et l'on est porté à se demander pourquoi le potassium est considéré comme plus électro-positif que le sodium. L'auteur a observé, il y a quelque temps, un fait analogue à celui signalé par M. Williams. Après avoir fondu de l'acétate de potasse, on a projeté dans le sel en fusion de petits fragments de sodium; des gaz se sont dégagés avec effervescence, et parmi eux de l'hydrogène libre. La réaction s'est continuée d'elle-même, et quand la masse a été refroidie, on a pu y reconnaître un alliage de potassium et de sodium qui reste liquide à la température ordinaire.

(1) *Chemical News.* N° 58, p. 21. Janvier 1861.
(2) *Chemical News.* N° 61, p. 66. Février 1861.

Digitized by Google

Sur le césium, par MM. KIRCHHOFF et BUNSEN (1).

M. Roscoe a exposé récemment à la Société chimique de Londres les recherches exécutées par MM. Kirchhoff et Bunsen par la méthode des raies du spectre (2); il a annoncé que le nouveau métal alcalin qu'ils avaient découvert par ce moyen avait été nommé par eux *césium*, du mot latin *cæsius*, qui signifie bleu-grisâtre : telle est en effet la coloration des deux raies que ce métal fait naître dans le spectre. En traitant le résidu solide laissé par l'évaporation de 20 tonnes de l'eau minérale de Kreuznach, M. Bunsen a pu obtenir environ 250 grains (16 grammes) du sel de platine de ce nouveau métal. Le césium se rapproche beaucoup du potassium par ses caractères chimiques, mais il en diffère par la solubilité de son nitrate dans l'alcool. Son chlorure se distingue du chlorure de sodium et du chlorure de lithium par le précipité jaune qu'il donne avec le chlorure de platine. Son équivalent = 117; c'est-à-dire qu'il est exactement le triple de celui du potassium.

Sur la composition et sur les propriétés de l'acide permanganique, par M. H. ASCHOFF (3).

Les assertions de M. Phipson relatives à la non-existence de l'acide permanganique, déjà réfutées par les expériences de M. Machuca, sont encore contredites par M. Aschoff. Comme il y avait lieu de s'y attendre, ce dernier chimiste a confirmé entièrement les anciennes données de M. Mitscherlich relatives à la composition du permanganate de potasse. Il a constaté aussi que le permanganate violet se transforme en manganate vert avec dégagement de 1 atome d'oxygène, et que la solution verte redevient violette par l'action de l'acide carbonique avec dépôt de peroxyde de manganèse, en vertu de l'équation

$$3(KO,MnO^3) + 2CO^2 = KO,Mn^2O^7 + MnO^2 + 2(KOCO^2).$$

L'auteur s'est occupé ensuite de la préparation de l'acide permanganique anhydre. Il a reconnu que cette préparation peut se faire sans danger, même en opérant sur une vingtaine de grammes de permanganate, en ayant soin de refroidir l'acide sulfurique (d'une densité de

(1) *Chemical News*. N° 57, p. 3. Janvier 1861.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 437.

(3) *Monatsbericht der K. preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.* — *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 217. 1860, N° 10.

Digitized by Google

1,845) avec un mélange réfrigérant et en y introduisant peu à peu le permanganate, ce dernier pur surtout de combinaisons chlorées.

Le permanganate se dissout en colorant l'acide en vert foncé; en même temps, il se forme des gouttes huileuses qui tombent au fond du vase, et qui, à la longue, ou bien lorsque le mélange s'échauffe, dégagent de l'oxygène. Le manganate de potasse se comporte d'une manière analogue; toutefois il y a dépôt de peroxyde de manganèse, l'acide manganique se décomposant immédiatement en peroxyde et acide permanganique.

L'acide permanganique constitue un liquide brun rouge foncé, encore fluide à —20°, très-instable, attirant l'humidité et se décomposant avec dégagement d'oxygène. Il ne fournit pas traces de vapeurs dans le vide; et lorsqu'on le chauffe au-dessus de 65°, il détone violemment avec flamme et se transforme en sesquioxyde de manganèse.

La composition trouvée répond exactement à la formule Mn^2O^7.

Lorsque le permanganate ou le manganate renferment des chlorures, les phénomènes sont différents, et l'on voit se produire les vapeurs jaunes obtenues par M. Dumas (1) en ajoutant du sel marin à un mélange de permanganate de potasse et d'acide sulfurique.

M. Aschoff n'est pas parvenu à condenser une quantité de ces vapeurs suffisante pour l'analyse; mais il a pu recueillir et étudier des gouttelettes analogues à l'acide permanganique anhydre, qui se séparent aussi dans cette expérience, et dont la composition répondait à la formule Mn^2ClO^6. Ce corps peut être une combinaison nouvelle, ou bien un mélange d'acide permanganique anhydre et d'une combinaison chlorée de manganèse.

Sur le fluorure silico-mercureux, l'oxyfluorure silico-mercurique et le fluorure silico-mercurique, par M. R. FINKENER (2).

Le *fluorure silico-mercureux* s'obtient facilement en prismes limpides par dissolution du carbonate de protoxyde de mercure dans l'acide hydrofluosilicique et évaporation. Les cristaux lavés avec peu d'eau, exprimés entre des doubles de papier et desséchés sur l'acide sulfurique, ont donné à l'analyse des nombres conduisant aux deux formules

$$3Hg^2Fl,2SiFl^3 + 6HO,$$
$$\text{ou} \quad Hg^2Fl,\ SiFl^2 + 2HO,$$

suivant que l'on adopte 21 ou 14 pour l'équivalent du silicium.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e sér., T. XXXVI, p. 81.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 248. 1860. N° 10.

Digitized by Google

D'après Berzelius (1), en évaporant une solution d'oxyde mercurique dans l'acide hydrofluosilicique, on voit se déposer de petits cristaux aciculaires de fluorure silico-mercurique.

M. Finkener a reconnu que ces cristaux ne sont pas du fluorure silico-mercurique, mais bien un *oxyfluorure silico-mercurique* hydraté dont la composition est représentée par les formules

$$3HgFl,2SiFl^3,3HgO + 9HO \quad (Si = 21)$$

ou

$$HgFl, SiFl^2, HgO + 3HO \quad (Si = 14).$$

Ce sel est décomposé par l'eau, à la température ordinaire, avec production d'un sel plus acide qui entre en dissolution; il se dépose en même temps une poudre jaune riche en oxyde de mercure.

Si l'on concentre la solution d'oxyde de mercure dans l'acide hydrofluosilicique jusqu'à ce que les aiguilles d'oxyfluorure commencent à se former, et que l'on abandonne alors la liqueur à une température ne dépassant pas 15°, on obtient des cristaux limpides, rhomboédriques, accolés en gradins. Ces cristaux sont très-instables; ils sont déliquescents à l'air, fondent dans leur eau de cristallisation pour peu que la température s'élève, et s'effleurissent sur l'acide sulfurique. Ils sont formés de *fluorure silico-mercurique* $HgFl,SiFl^2$, et paraissent renfermer 6HO.

Sur quelques sels doubles formés par l'iodure de bismuth, par M. W. LINAU (2).

Les iodures dont la description suit, et qui offrent les plus grandes analogies avec les sels d'antimoine obtenus par M. J. Schaefer (3), ont été préparés en saturant d'iodure de bismuth une solution concentrée chaude des iodures des métaux positifs, et en laissant évaporer lentement à la température ordinaire. Ils diffèrent de ceux qui ont été décrits récemment par M. Nicklès (4).

Iodure double de bismuth et de sodium. Petits cristaux rouge grenat renfermant $(3NaI,2BiI^3 + 24HO)$ et paraissant isomorphes avec le sel $(3NaI,2SbI^3 + 24HO)$.

L'*iodure double de bismuth et d'ammonium* $(4AzH^4I,BiI^3 + 6HO)$ forme de beaux prismes rectangulaires d'une couleur brun rouge, terminés

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. I, p. 200.
(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 240. 1860. N° 10.
(3) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 282.
(4) *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 87.

Digitized by Google

par un pointement à quatre faces. Leur poudre est rouge vermillon.

Iodure double de bismuth et de barium. Petits cristaux rhomboïdaux d'un rouge clair et d'un vif éclat, renfermant ($2BaI,BiI^3 + 18HO$).

L'*iodure double de bismuth et de calcium* possède une composition analogue à celle du corps précédent. Il forme des prismes rhomboïdaux basés, d'un rouge foncé et d'un éclat vitreux. Sa poudre est rouge carmin vif, et presque noire lorsqu'on a chassé l'eau de cristallisation.

L'*iodure double de bismuth et de magnésium* ($MgI,BiI^3 + 12HO$) se présente en prismes rectangulaires obliques d'un rouge grenat foncé. L'eau de cristallisation ne peut en être chassée entièrement qu'à la température de 175°. Les deux sels précédents retiennent aussi très-énergiquement l'eau qu'ils renferment.

L'*iodure double de bismuth et de zinc* ($ZnI,BiI^3 + 12HO$) ressemble à s'y méprendre à l'iodure de bismuth et de magnésium. Il perd son eau à 100° déjà.

On n'a pas réussi à obtenir des combinaisons de l'iodure de bismuth avec les iodures de fer, de cadmium et d'argent. Par contre, il s'est formé des sels cristallisés lorsqu'on a évaporé des solutions saturées d'iodure de bismuth dans les bromures de potassium, de sodium, d'ammonium, de magnésium et de zinc. Ces sels n'ont pas encore été examinés.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur quelques minéraux yttrotantalifères et yttroniobifères de Suède, par M. A. E. NORDENSKJOELD (1).

Un examen attentif des différents minéraux yttrifères de Suède a conduit M. A. E. Nordenskjöld à classer ces minéraux en trois espèces bien distinctes.

1° *Yttrotantalite.* Cette espèce comprend l'yttrotantalite noire et l'yttrotantalite jaune de Berzelius. La première variété est d'un noir franc, et cristallisée; la seconde offre une couleur variant du brun au jaune clair et se présente toujours en grains amorphes. Dureté : de 5 à 5,5. Densité : de 5,4 à 5,9.

La forme cristalline de l'yttrotantalite appartient au type du prisme

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 278. 1860. N° 10.

Digitized by Google

rhomboïdal droit. Les cristaux forment des prismes surbaissés ou des tables d'apparence hexagonale présentant les faces :

$$P, g^1, e^2, a^1, M, h^3, g^3, g^3/_2.$$

On a mesuré les angles suivants (au microscope) :

$$g^1 \text{ sur } g^1 = 137°,8', \quad g^1 \text{ sur } g^3/_2 = 159°,42', \quad g^1 \text{ sur } e^2 = 138°,34',$$
$$g^1 \text{ sur } M = 119°,6', \text{ etc.}$$

Il serait possible que la polymignite, le polycrase et l'euxénite, peut-être même l'aeschynite et la mengite formassent avec l'yttrotantalite un groupe de substances isomorphes.

L'auteur a trouvé dans l'yttrotantalite noire d'Ytterby :

Acide tantalique	56,56
Acide tungstique	3,87
Terres de la gadolinite	19,56
Chaux	4,27
Protoxyde de fer	8,90
Protoxyde d'urane	0,82
Oxyde de cuivre	traces.
Eau	6,68
	100,66

2° *Fergusonite.* On trouve plus rarement à Ytterby un minéral brun qui, malgré son analogie apparente avec l'yttrotantalite, qu'il accompagne, se distingue par sa forme cristalline et par sa composition, et qui peut être, par contre, identifié avec la fergusonite du Groënland. C'est l'yttrotantalite brune de Berzelius.

L'analyse de cette substance a fourni les nombres suivants, s'accordant à très-peu près avec une ancienne analyse de Berzelius :

Acide niobique	46,33
Acide tungstique (avec acide stannique)	2,85
Terres de la gadolinite	39,80
Chaux	3,15
Protoxyde d'urane	1,12
Protoxyde de fer	0,70
Eau	6,44
	100,39

Densité : 4,89. Dureté : 5,5 à 5.

La forme cristalline de cette substance rentre dans le type du prisme à base carrée. On y a reconnu les faces :

$$P, b^1, (b^1/_4\, b^1/_5\, h^1/_2) \text{ hémièdre}, h^5 \text{ hémièdre}.$$

Angles : b^1 sur $b^1 = 102°,30$ à $106°$; P sur $b^1 = 120°,8'$.

Digitized by Google

3° *Hjelmite.* Cette troisième substance se rencontre en fragments amorphes d'un noir pur et d'un éclat métallique, accompagnés de pyrophysalite, de grenat, de petits cristaux de gadolinite, etc., dans un filon de pegmatite près de Kararfvet. Sa cassure est grenue. Densité : 5,82. Dureté : 5. Poudre d'un gris noir. Au chalumeau, décrépite et tombe en poussière en donnant de l'eau. Brunit sans fondre au feu d'oxydation. Se dissout facilement dans le sel de phosphore en colorant la perle en vert bleuâtre. Sur le charbon, avec la soude, on obtient des paillettes métalliques.

La hjelmite renferme :

Acide tantalique	62,42
Acide stannique (avec acide tungstique)	6,56
Oxyde de cuivre	0,10
Chaux	4,26
Terres de la gadolinite	5,19
Terres de la cérite	1,07
Protoxyde d'urane	4,87
Protoxyde de fer	8,06
Protoxyde de manganèse	3,32
Magnésie	0,26
Eau	3,26
	99,37

M. Nordenskjöld a poursuivi l'étude commencée par M. Mosander des acides de l'euxénite d'Askerö (Norwége). Quoiqu'il ne soit pas arrivé jusqu'ici à des résultats tout à fait satisfaisants, il trouve que les acides métalliques de l'euxénite, tout en présentant une grande analogie avec l'acide niobique et l'acide hyponiobique, se distinguent cependant de l'un et de l'autre par plusieurs caractères.

Sur le borate sodico-calcique du Pérou (tinkalzite), par M. T. L. PHIPSON (1).

Ce minéral renferme :

Eau	34,00
Soude	11,95
Chaux	14,45
Acide borique	34,71
Chlore	1,34
Acide sulfurique	1,10
Silice	0,60
Sable	2,00
Acide phosphorique, alumine, magnésie	traces.
	100,15

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 406. Mars 1861.

Digitized by Google

Cette analyse confirme celle de M. Kletzinsky (*Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 86).

Analyse de la glossecolite Shepard, par **M. F. PISANI** (1).

Cette substance, qui se rapproche de l'halloysite par sa conformation et ses propriétés, a été trouvée à Dade, Géorgie (États-Unis). M. des Cloiseaux en a donné antérieurement la description.

Elle a donné à l'analyse :

Silice	40,4
Alumine	37,8
Magnésie	0,5
Eau	21,8
	100,5

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la coloration des flammes, par **M. G. MERZ** (2).

Le récent mémoire de M. Bunsen sur les essais au chalumeau (3) a engagé l'auteur à s'occuper des colorations que beaucoup de substances produisent dans la flamme, pour chercher à généraliser l'emploi de ces colorations dans l'analyse qualitative. Il y est parvenu à l'aide de verres colorés de différentes couleurs, et dans certains cas, à l'aide d'une petite flamme de gaz hydrogène.

Voici quelques-unes des colorations caractéristiques qu'indique M. Merz :

Acides azotique et azoteux. Coloration d'un vert bronzé extérieure à la flamme et s'étendant très-loin; les bords en sont ordinairement orangés. La parcelle saline sur laquelle on veut opérer doit être d'abord séchée à la flamme et ensuite plongée dans l'acide chlorhydrique étendu, ou dans une solution de sulfate acide de potasse, suivant qu'on recherche l'acide azoteux ou l'acide azotique. L'ammoniaque et les combinaisons du cyanogène produisent une bordure analogue, quoique plus faible.

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 310. Février 1860.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 487. 1860. N° 16.
(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 585.

Digitized by Google

Acide phosphorique. Bordure moins étendue d'un vert gris jaunâtre. Le fragment de matière, d'abord séché, est humecté d'acide sulfurique, puis tenu dans le bord de la flamme. La coloration est sensible pour $\frac{1}{8000}$ de milligramme. Il se produit une coloration verte du noyau obscur de la flamme d'hydrogène, lorsqu'on mouille le globule à plusieurs reprises avec de l'acide hydrofluosilicique et qu'on le fait chaque fois rougir.

Acide sulfurique. Belle coloration bleue du noyau obscur de la flamme. Pour les sulfates, il faut mouiller la matière avec de l'acide chlorhydrique fort ou de l'acide hydrofluosilicique.

Acide borique. Coloration verte de la flamme extérieure.

Acide chromique. Bordure rouge brun foncé, avec coloration rose de la flamme extérieure. Sensibilité : $0^{mgr},001$. L'acide chromique est mis en liberté à l'aide de l'acide sulfurique. Lorsque le chrome est à l'état d'oxyde, on le transforme d'abord en acide chromique en chauffant la matière avec une solution d'hypochlorite de soude.

La *potasse* colore la flamme extérieure en bleu grisâtre et la flamme intérieure en rose violacé. Ces couleurs paraissent d'un rouge violacé à travers un verre bleu, violettes à travers le vert violet, d'un bleu verdâtre à travers le verre vert.

Soude. Coloration jaune orange de la flamme, paraissant d'un bleu pur à travers le verre bleu, orange à travers le verre rouge, et encore orange à travers le verre vert.

Lithine. Flamme pourpre disparaissant lorsqu'on la regarde à travers le verre vert.

Après que les alcalis ont été chassés en mouillant la matière à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique, et en chauffant ensuite aussi fortement que possible, on peut reconnaître les terres alcalines.

Baryte. Coloration vert jaunâtre de la flamme, paraissant bleu verdâtre à travers le verre vert. Après disparition de la couleur verte, s'il se produit une teinte rouge, on mouille l'essai à plusieurs reprises avec l'acide chlorhydrique; quand le vert ne reparaît plus, on peut s'assurer de la présence de la *chaux*, caractérisée par une couleur rouge paraissant vert jaunâtre à travers le verre vert.

La *strontiane* colore la flamme en pourpre, ou en rose lorsqu'on la regarde à travers le verre bleu.

Le *cuivre*, à l'état de chlorure, donne une bordure bleue, et à l'état d'azotate une flamme verte.

Plusieurs autres métaux produisent des colorations bleuâtres ou ver-

Digitized by Google

dâtres de la flamme extérieure, qui toutefois ne sont pas assez caractéristiques pour pouvoir être utilisées dans l'analyse qualitative.

Sur la séparation du tellure d'avec le soufre et le sélénium, par **M. OPPENHEIM** (1).

Le procédé de M. Oppenheim est fondé sur la solubilité du sélénium et du soufre dans le cyanure de potassium, et sur la faible solubilité du tellure dans ce réactif. Ce chimiste opère de la manière suivante : Le mélange des trois corps est finement pulvérisé, puis soumis à l'ébullition avec une solution de cyanure de potassium pendant 8 heures. Sous l'influence de ce réactif, le soufre se dissout pour former du sulfocyanure, le sélénium pour produire du séléniure, tandis que la majeure partie du tellure reste insoluble; une petite portion se dissout cependant à l'état de tellurite de potasse. On filtre; dans la liqueur filtrée on ajoute de l'acide chlorhydrique; celui-ci précipite tout le sélénium, que l'on recueille avec soin sur un filtre; la deuxième liqueur filtrée est traitée à l'ébullition par le sulfite de soude, puis abandonnée 24 heures au repos. La petite portion de tellure dissoute à l'état de tellurite de potasse se dépose alors, et on la réunit à celle qui est restée insoluble et qui se trouve déjà sur le premier filtre. Le soufre est simplement dosé par différence. Cette méthode est également applicable lorsqu'on veut séparer le sélénium de métaux insolubles dans le cyanure de potassium ; mais si l'on est en préseuce du fer, du cuivre etc., il faut dissoudre dans l'acide chlorhydrique, ajouter une quantité de sulfhydrate d'ammoniaque suffisante pour redissoudre le tellure et le sélénium, précipiter ensuite de la solution ces métalloïdes à l'état de sulfures, et les traiter par le cyanure de potassium comme il vient d'être dit.

Sur la solubilité du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent dans certaines solutions, par **M. Frederick FIELD** (2).

On sait que les chlorure, bromure et iodure d'argent sont assez solubles dans les sels alcalins correspondants. D'après M. Frederick Field, cette propriété ne subsiste qu'en présence de liqueurs concentrées. Si l'on prend en effet un grand excès d'une solution étendue d'iodure ou de bromure ou de chlorure de potassium, il suffit d'y ajouter une trace d'une solution de nitrate d'argent pour qu'immédiatement

(1) *Chemical News*. N° 59. p. 34. Janvier 1861.
(2) *Chemical News*. N° 58, p. 17. Janvier 1861.

Digitized by Google

les précipités caractéristiques apparaissent, ce qui indique nettement la faible solubilité de ceux-ci.

Les chlorures alcalins sont regardés en général comme exerçant une action dissolvante sur l'iodure d'argent ; mais d'après M. Frederick Field cette opinion est inexacte, et l'iodure d'argent est insoluble à froid dans les chlorures alcalins.

L'action de l'hyposulfite de soude sur les composés argentiques insolubles est très-variable avec leur nature; ainsi des quantités équivalentes de chlorure, de bromure et d'iodure d'argent obtenues en précipitant 10 grammes de nitrate d'argent, ont exigé pour se dissoudre dans une solution concentrée d'hyposulfite de soude des quantités très-inégales de cette solution, quantités représentées par les nombres 200, 800, 1750. On peut démontrer aisément la faible solubilité de l'iodure d'argent dans l'hyposulfite, en dissolvant dans une solution de ce sel une certaine quantité de chlorure d'argent et ajoutant ensuite de l'iodure de potassium à la solution ; sous l'influence de ce dernier sel, l'iodure d'argent formé ne tarde pas à se déposer à l'état insoluble.

De l'action des acides citrique et tartrique sur quelques sulfures, par **M. Frederick FIELD** (1).

Les faits suivants viennent corroborer l'opinion émise par M. H. Rose que les sulfures non précipitables de leurs solutions légèrement acides par l'hydrogène sulfuré sont cependant à peu près insolubles dans les acides étendus. Quand on fait digérer du sulfure de cobalt dans des solutions concentrées d'acide tartrique ou citrique, ce composé se dissout à peine, ou du moins la liqueur ne fait que se colorer faiblement en rose. Cependant, si l'on dissout du carbonate de cobalt dans l'un de ces acides et si l'on traite la solution par l'hydrogène sulfuré, on n'obtient aucun précipité. Le sulfure de zinc au contraire est précipité dans ces conditions. Toutefois l'expérience démontre que l'on ne saurait profiter de cette différence de propriétés pour séparer, par l'hydrogène sulfuré, le cobalt du zinc. En effet le précipité de sulfure de zinc obtenu, primitivement blanc, ne tarde pas à se colorer par suite du dépôt d'une certaine quantité de cobalt. Le nickel se comporte exactement de la même façon que le cobalt. Il en est de même du fer au minimum.

(1) *Chemical News*. N° 61, p. 65. Février 1861.

Digitized by Google

CHIMIE ORGANIQUE.

Préparation des éthers iodhydrique et bromhydrique par la substitution du phosphore amorphe au phosphore normal,

par **M. J. PERSONNE** (1).

Éther iodhydrique. Dans une cornue tubulée munie de son récipient, on place 30 grammes de phosphore amorphe en poudre et 120 grammes d'alcool absolu, puis on y ajoute en deux fois et à quelques minutes d'intervalle 100 grammes d'iode; on chauffe alors la cornue et on distille jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus par l'eau.

Le produit distillé, à peine coloré par l'iode, est lavé avec quelques gouttes de dissolution de potasse, puis avec de l'eau. 100 grammes d'iode ont fourni :

1re expérience	125	grammes d'éther iodhydrique.
2e —	120	— — —
3e —	118	— — —

La quantité théorique est 123 grammes.

Il faut moins d'un quart d'heure pour préparer 150 grammes de cet éther, et il est possible d'en obtenir 1 kilogramme en 1 heure; l'excès de phosphore peut être employé dans une deuxième opération, après un lavage à l'eau chaude.

Éther bromhydrique. A 40 grammes de phosphore amorphe et 150 ou 160 grammes d'alcool absolu placés dans un appareil distillatoire, on ajoute à peu près 100 grammes de brome; l'addition du brome doit être lente, à cause de l'énergie de la réaction. Il est bon de placer la cornue dans un bain d'eau froide.

Quand tout le brome est ajouté, on verse dans la cornue la petite quantité de liquide qui a pu distiller et on agit comme pour l'éther iodhydrique.

Cette opération se fait tout aussi facilement et avec aussi peu de danger que la précédente; seulement elle exige un espace de temps double.

Avec 100 grammes de brome on a obtenu :

1re expérience	122	grammes d'éther bromhydrique.
2e —	115	— — —
3e —	120	— — —

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 468. Mars 1861.

Digitized by Google

La quantité théorique est de 136 grammes; la différence tient aux pertes de brome qu'on éprouve en versant ce liquide.

Acide iodhydrique. Il suffit de placer dans une cornue tubulée, munie d'un bouchon en verre, une assez grande quantité de phosphore amorphe sous une couche d'eau, et d'y ajouter de l'iode en suffisante proportion pour qu'à l'aide d'une légère chaleur on obtienne un courant régulier de gaz parfaitement exempt de vapeur d'iode.

Sur les combinaisons éthyliques des bromures de bismuth, d'antimoine et d'arsenic, par **M. J. NICKLÈS** (1).

Le bromure d'antimoine et celui d'arsenic se dissolvent dans l'éther anhydre et donnent lieu à deux couches de liquide dont l'inférieure, plus visqueuse, représente une combinaison de bromure avec l'éther.

Le bromure de bismuth ne s'unit pas à l'éther dans ces conditions; pour qu'il se forme une combinaison pareille il faut recourir soit à la pression, soit à l'action indirecte.

Voici les caractères généraux de ces corps :

Ils sont insolubles ou peu solubles dans l'éther et dans le sulfure de carbone, solubles dans l'alcool et se décomposent par l'eau en alcool et en oxybromure.

Ils décomposent les carbonates alcalins avec effervescence; ils sont précipités par le gaz sulfhydrique sec; ils absorbent l'ammoniaque et donnent lieu à du bromure ammoniacal exempt de matière organique.

Éther bromo-bismuthique. — Le bromure de bismuth Br^3Bi chauffé en vase clos à 100° avec de l'éther anhydre se dissout; il se forme deux couches; l'inférieure est colorée et constitue l'éther cherché; on l'obtient encore en agitant de l'éther avec du brome et du bismuth en poudre.

Dans le vide sur l'acide sulfurique, cet éther cristallise en prismes rhomboïdaux très-déliquescents; sa composition peut être exprimée par la formule :

$$Br^3Bi + 2(C^4H^5O) + 4HO$$

A chaud, cet éther désorganise le papier, surtout lorsqu'il contient de l'acide bromhydrique, ce qui n'est pas rare.

Le chlorure de bismuth se combine également avec l'éther; l'iodure est sans action sur lui.

L'éther bromo-antimonique ne se décompose que partiellement par la chaleur.

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 396. Mars 1861.

Digitized by Google

Le bromure d'antimoine forme avec l'éther deux combinaisons : la première a pour formule : $Br^3Sb + 4C^4H^5O$; la seconde se représente par le symbole $Br^3Sb + 2C^4H^5O$.

Le bromure à 4 équivalents est combustible et brûle avec une flamme blanche en laissant un résidu huileux qui cristallise par le refroidissement; le bromure à 2 équivalents d'éther ne brûle que quand on le chauffe.

L'éther bromo-arsénique est plus volatil que ses deux congénères, mais il n'est pas plus stable; car il se décompose sous une cloche en présence de l'acide sulfurique.

De pareilles combinaisons peuvent être produites avec d'autres alcools et d'autres éthers.

Les chlorures d'antimoine et d'arsenic se comportent comme les bromures; les iodures sont sans action sur l'éther.

Les bromures d'aluminium, de zinc, d'étain, de mercure, attaquent l'éther comme les précédents (1).

De l'action des affinités faibles sur l'aldéhyde, par **M. Ad. LIEBEN** (2).

On sait que l'aldéhyde est capable d'éprouver des métamorphoses très-variées sous l'influence de différents réactifs, et qu'elle est susceptible de se transformer en plusieurs modifications isomériques. L'auteur a pensé qu'en raison de la facilité même avec laquelle ce corps s'altère, il était intéressant de le soumettre à l'action de substances douées d'affinités peu énergiques. Tel est l'objet du présent mémoire.

Action de l'iodure d'éthyle sur l'aldéhyde. — Si l'on chauffe à 100° dans un tube scellé un mélange d'aldéhyde et d'iodure d'éthyle, celui-ci n'est pas altéré; mais l'aldéhyde se transforme en une modification isomérique présentant tous les caractères de la paraldéhyde. La substance qu'on obtient bout de 123° à 124°; elle possède une densité de vapeur triple de celle de l'aldéhyde, etc. L'auteur ajoute que tout porte à croire que la paraldéhyde et l'élaldéhyde sont identiques, selon l'opinion déjà exprimée par MM. Geuther et Cartmell.

Action du cyanogène sur l'aldéhyde. — Le cyanogène gazeux est absorbé en quantité considérable par l'aldéhyde bien refroidie. Si l'on abandonne ensuite cette solution de cyanogène dans l'aldéhyde, dans

(1) Les combinaisons obtenues par M. Nicklès sont du même ordre que le composé d'éther et de bichlorure d'étain $SnCl^2 + C^8H^{10}O^2$ décrit par MM. Kuhlmann et B. Lewy. (*Comptes rendus*, T. XXI, p. 371.) A. W.

(2) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLI, p. 649. Juillet 1860.

Digitized by Google

un tube scellé, à la température ordinaire, on trouve, au bout de quelque temps, l'aldéhyde convertie en paraldéhyde. Le cyanogène n'a pas subi de transformation notable.

La formule

$$\left.\begin{array}{l}\text{C}^2\text{H}^4\\ \text{C}^2\text{H}^5\\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O}\end{array}\right\}\text{O}^2$$

exprime, d'après M. Lieben, la constitution de la paraldéhyde ou de l'elalhéhyde, envisagée comme un éthylo-acétate du radical diatomique éthylidène C^2H^4. Ainsi, dans la série des dérivés de l'aldéhyde dans lesquels on peut admettre ce radical, l'elaldéhyde prend place entre l'acétal ou diéthylate d'éthylidène et le diacétate d'éthylidène (1).

Action de certaines solutions salines sur l'aldéhyde. — Lorsqu'on chauffe au bain-marie et dans un tube scellé de l'aldéhyde avec une solution aqueuse et concentrée de formiate de potasse, il se forme deux couches : la couche inférieure est une solution de formiate de potasse inaltéré; la couche supérieure est formée d'un liquide jaune un peu visqueux, possédant une odeur pénétrante, et qu'on ne peut distiller sans altération. La purification de ce corps a été l'objet de beaucoup de soins de la part de M. Lieben, qui a prouvé que la nouvelle substance est constituée essentiellement par un seul corps dont la composition est exprimée par la formule

$$\text{C}^4\text{H}^6\text{O}.$$

Le corps $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}$ constitue un liquide incolore, neutre, plus léger que l'eau et doué d'une odeur pénétrante. Exposé à l'air, il s'épaissit. Il réduit l'oxyde d'argent; il est résinifié par la potasse et noirci par l'acide sulfurique. L'acide nitrique l'attaque énergiquement avec dégagement de gaz et formation d'une matière résineuse. Chauffé au-dessus de 200° dans un tube scellé, il se transforme en une masse noire presque solide, surnagée d'une petite quantité d'eau.

Le corps $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}$ se forme par la soustraction de l'eau des éléments de l'aldéhyde, sous l'influence d'une solution de formiate de potasse. L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$2(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}) = \text{C}^4\text{H}^6\text{O} + \text{H}^2\text{O}.$$

Dans cette réaction le formiate de potasse peut être remplacé par l'acétate de soude ou par le sel de Seignette. L'aldéhyde seule, chauf-

(1) Geuther, *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 33.

Digitized by Google

fée à 100° avec de l'eau dans un tube scellé, n'éprouve aucune altération sensible. Il est donc probable que la légère alcalinité des solutions salines employées n'est point sans influence sur la réaction qui a été décrite. L'auteur se propose de continuer ces recherches en étudiant l'action que pourront exercer sur l'aldéhyde des solutions salines parfaitement neutres ou offrant une réaction acide.

Un examen attentif des propriétés de la substance $\overline{C}^4H^6\overline{O}$ et des circonstances dans lesquelles elle se forme, autorise à penser qu'elle présente certaines relations de composition et de propriétés avec la résine-aldéhyde et avec le corps $\left.\begin{matrix}(\overline{C}^2H^3)^4Az\\ H\end{matrix}\right\}\overline{O}$ que MM. Heintz et Wislicenus ont préparé en chauffant l'aldéhydate d'ammoniaque (1).

En ce qui concerne la base de MM. Heintz et Wislicenus, les relations dont il s'agit deviennent évidentes si l'on adopte la formule rationnelle $\left.\begin{matrix}\overline{C}^2H^3\\ \overline{C}^2H^3\end{matrix}\right\}\overline{O}$ pour le corps $\overline{C}^4H^6\overline{O}$.

En terminant, M. Lieben discute les formules rationnelles ordinairement employées pour l'aldéhyde, et s'efforce de démontrer que chacune d'elles est déduite de certaines réactions et ne peut rendre compte des autres. Il propose lui-même pour l'aldéhyde la formule rationnelle $\left.\begin{matrix}(\overline{C}^2H^3)'''\\ H\\ \overline{O}''\end{matrix}\right\}$, qui, selon lui, se prête à l'interprétation de toutes les réactions de l'aldéhyde. Celle-ci se présente alors comme une combinaison du radical triatomique $(\overline{C}^2H^3)'''$ avec H et $\overline{O}''$, combinaison appartenant au type $\left.\begin{matrix}H^3\\ H^3\end{matrix}\right\}$. En adoptant cette formule, on s'explique comment il se fait que le reste $\left.\begin{matrix}(\overline{C}^2H^3)''\\ \overline{O}\end{matrix}\right\}$, lorsque H se trouve remplacé, se comporte comme un radical monoatomique $(\overline{C}^2H^3,\overline{O}'')'$ (acétyle de Gerhardt). D'un autre côté on comprend qu'il existe une série de dérivés de l'aldéhyde où le reste $\left.\begin{matrix}\overline{C}^2H^3\\ H\end{matrix}\right\}$ joue le rôle d'un radical diatomique $\overline{C}^2H^4$ (éthylidène). Enfin on peut faire dériver de l'aldéhyde quelques substances dans lesquelles $\overline{C}^2H^3$ fonctionne comme radical monoatomique, de même que l'allyle $\overline{C}^3H^5$ et plusieurs autres radicaux triatomiques deviennent monoatomiques dans certaines conditions.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 312.

Digitized by Google

Sur la nature des acétones, par **M. A. FREUND** (1).

Nous avons communiqué (T. III, p. 11) une notice préalable de MM. Pebal et Freund, relative à la synthèse des acétones. Nous complétons aujourd'hui cette intéressante communication d'après le mémoire récemment publié par M. Freund. Ce chimiste a étudié d'abord la réaction du chlorure d'acétyle sur le zinc-éthyle. Cette réaction est énergique et donne naissance à un liquide d'un rouge foncé. L'eau sépare de celui-ci la plus grande partie du nouveau produit. En distillant la solution aqueuse et en ajoutant du chlorure de calcium au liquide distillé, on obtient une nouvelle quantité du même produit. On réunit les 2 portions, on agite le liquide avec une solution faible de potasse caustique, et on enlève l'eau au moyen du chlorure de calcium. En soumettant le produit à la distillation fractionnée, on en isole un liquide qui passe de 77°,5 à 80°,5 et qui présente à peu de chose près la composition de l'acétyle-éthyle $\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\\ \text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right\}$.

Pour obtenir ce corps à l'état de pureté, il convient de le traiter avec une solution concentrée de bisulfite de soude, avec lequel il forme une combinaison cristalline. Celle-ci étant distillée avec une solution de carbonate de potasse, on obtient de l'acétyle-éthyle qu'on sépare de l'eau et qu'on sèche sur le chlorure de calcium. Le produit pur bout de 77°,5 à 78° sous une pression de 737^{mm},8. Sa densité de vapeur a été trouvée = 2,529 à 121°. Ce nombre confirme la formule $\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\\ \text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right\}$ de l'acétyle-éthyle, qui se forme selon l'équation suivante :

$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{\text{C}^2\text{H}^5,\text{Zn}} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\text{C}^2\text{H}^3\text{O},\text{Cl}} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{\text{Cl},\text{Zn}} + \underset{\text{Acétyle-éthyle.}}{\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\\ \text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right\}}.$$

En remplaçant dans l'expérience précédente le chlorure d'acétyle par le chlorure de propionyle, on obtient un produit qui, lavé à la potasse, séché avec du chlorure de calcium et purifié par des distillations fractionnées, présente les propriétés et la composition de la propione ou propionyle-éthyle $\left.\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^5\text{O}\\ \text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right\}$. Cette substance bout de 100° à 101° sous une pression de 737^{mm},2. Elle n'est pas sensiblement altérée par la potasse et ne donne point de combinaison cristalline avec le

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XXXIX, p. 845. Février 1860. Et T. XLI, p. 499. Juin 1860.

Digitized by Google

bisulfite de soude. M. Freund a constaté que la propione préparée par distillation sèche du propionate de chaux ne se combine pas non plus avec le bisulfite de soude.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'acétyle sur le zinc-méthyle, une réaction énergique a lieu; il se dégage de l'hydrure de méthyle et on obtient une liqueur sirupeuse d'un rouge foncé. On ajoute de l'eau et on distille. Le produit distillé est formé de deux couches. La couche supérieure était en quantité trop petite pour pouvoir être analysée. La couche inférieure aqueuse, traitée par du chlorure de calcium et distillée, a donné de l'acétyle-méthyle (acétone) qu'on a séché sur du chlorure de calcium et purifié par distillation fractionnée. Le produit pur possède les propriétés et la composition de l'acétone, qui n'est autre chose que l'acétyle-méthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}$. Il bout de 55° à 56° sous une pression de 729^{mm},7. Sa densité de vapeur a été trouvée = 2,063 à 95°. Il est soluble dans l'eau. Avec une solution concentrée de bisulfite de soude il donne une combinaison cristalline.

L'esprit de bois qui avait servi à préparer l'iodure de méthyle pouvant contenir de l'acétone, l'auteur a eu soin de préparer de l'esprit de bois pur en décomposant l'oxalate de méthyle par la potasse. Le zinc-méthyle préparé avec l'iodure de méthyle provenant de cet esprit de bois pur a donné avec le chlorure d'acétyle des résultats identiques avec ceux qui viennent d'être indiqués.

Le chlorure de benzoyle, en réagissant sur le zinc-éthyle, donne un produit insoluble dans l'eau, bouillant à 117° environ et présentant la composition du benzoyle-éthyle $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$. On n'a obtenu cette substance qu'en très-petite quantité.

M. Freund a examiné encore l'action du sodium sur les chlorures à radicaux d'acides monobasiques dans le but d'isoler les radicaux oxygénés eux-mêmes. Il n'a pas réussi avec le chlorure d'acétyle. Mais en introduisant de l'amalgame de sodium dans le chlorure de butyryle il a vu se séparer du mercure et se former une masse visqueuse renfermant du chlorure de sodium. En distillant cette masse et en traitant le résidu avec de l'eau, il a obtenu une huile qu'il a purifiée par des lavages au carbonate de soude. Par la distillation fractionnée, ce produit a donné un liquide passant entre 250° et 260° et qui paraît constituer le butyryle $\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}$.

Digitized by Google

Sur quelques éthers de la glycérine, par MM. REBOUL et LOURENÇO (1).

Lorsqu'on ajoute par petites portions 1 équivalent de perchlorure de phosphore à 1 équivalent de glycérine diéthylique, il se manifeste une vive réaction accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique.

Le liquide obtenu, traité par le carbonate de potasse, fournit une huile d'une odeur très-irritante qu'il suffit de soumettre à une ou deux rectifications pour obtenir un liquide bouillant à 184°.

Son analyse conduit à la formule :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\2(C^2H^5)\\Cl\end{matrix}\right\}O^2 = C^7H^{15}O^2Cl.$$

C'est l'éther chlorhydrodiéthylique formé en vertu d'une réaction semblable à celle qui se passe dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool.

Ce liquide est insoluble dans l'eau, soluble en toute proportion dans l'alcool ou dans l'éther. Sa densité est de 1,005 à 17°. Sa vapeur provoque le larmoiement.

Il est attaqué par une solution concentrée d'éthylate de soude lorsqu'on chauffe le mélange pendant quelques heures à 120° dans un tube scellé à la lampe. Après avoir séparé le chlorure de sodium et l'alcool du résidu de ce traitement, on obtient un liquide bouillant de 180 à 190°, incolore, limpide, insoluble dans l'eau, de consistance huileuse.

Les analyses de ce corps conduisent à la formule :

$$C^9H^{20}O^3 = \left.\begin{matrix}C^3H^5\\3(C^2H^5)\end{matrix}\right\}O^3.$$

C'est la glycérine triéthylique qu'on obtient aussi, mais moins pure, par l'action de l'iodure d'éthyle sur la glycérine diéthylique sodée.

Une seconde méthode générale qui permet d'obtenir les éthers glycériques de la troisième série consiste à unir directement les anhydrides de ces éthers, ou éthers du glycide, avec les éthers ordinaires. Chauffe-t-on à 200° de l'épichlorhydrine avec du bromure d'éthyle, il en résulte un liquide lourd, insoluble dans l'eau, bouillant de 186 à 188°, d'une odeur moins irritante que la glycérine chlorhydrodiéthylique; ses analyses conduisent à la formule :

$$C^5H^{10}OClBr = \left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^2H^5\\ClBr\end{matrix}\right\}O$$

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 466. Mars 1861.

Digitized by Google

La réaction a lieu suivant l'équation :

$$\underset{\text{Epichlorhydrine.}}{C^3H^5OCl} + C^2H^5Br + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O \quad ClBr}_{\text{Glycérine éthyl-chlorhydrobromhydrique.}}$$

Si l'on compare les points d'ébullition des trois éthers éthyliques de la glycérine, on a :

		Différences.
Glycérine éthylique	230°	37°
Glycérine diéthylique	193°	8°
Glycérine triéthylique	181°	

La substitution de l'éthyle au dernier équivalent d'hydrogène typique de la glycérine abaisse, comme on voit, de fort peu le point d'ébullition, puisqu'il ne descend que de 8°, tandis que la seconde substitution le fait descendre de 37° et la première de 50°.

Sur un nouvel acide homologue supérieur à l'acide cuminique, par M. A. ROSSI (1).

M. Cannizzaro a appliqué à l'alcool benzoïque et à l'alcool anisique la méthode par laquelle, en partant d'un alcool monoatomique, on obtient l'acide correspondant à l'alcool homologue supérieur.

L'alcool cuminique soumis par M. Rossi à la même série de transformations, lui a fourni un acide qui offre la composition de l'homologue supérieur de l'acide cuminique.

Alcool cuminique	$C^{10}H^{13},HO$	$= C^{10}H^{14}O$
Ether cuminochlorhydrique	$C^{10}H^{13},Cl$	$= C^{10}H^{13}Cl$
Ether cuminocyanhydrique	$C^{10}H^{13},CAz$	$= C^{11}H^{13}Az$
Acide homocuminique	$C^{10}H^{13},COHO$	$= C^{11}H^{14}O^2$

L'éther cuminochlorhydrique a été chauffé à 100° avec un excès de cyanure de potassium et avec de l'alcool pendant 24 heures; on a chassé l'alcool par la distillation, on a ajouté de l'eau et on a agité la liqueur avec de l'éther qui dissout l'éther cuminocyanhydrique; ce produit se présente sous forme d'une huile brune lorsqu'on a évaporé la solution éthérée.

Cet éther, soumis à une ébullition prolongée avec la potasse, se décompose en dégageant peu à peu de l'ammoniaque, et finit par disparaître en se transformant en acide homocuminique.

On précipite cet acide au moyen de l'acide chlorhydrique et on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 404. Mars 1861.

Digitized by Google

Il cristallise en petites aiguilles, fond à 52°, distille sans décomposition, est très-peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, rougit le tournesol, décompose les carbonates par double décomposition. Ses sels s'obtiennent au moyen de l'homocuminate de potasse qui est déliquescent; ils sont en général cristallisés.

La formule $C^{11}H^{13}HO^{2}$ a été déterminée par les analyses de l'acide et du sel d'argent. Le point de fusion un peu élevé et l'analogie qui existe entre les dérivés de l'alcool cuminique et ceux de l'alcool benzoïque, portent l'auteur à penser que l'acide précédemment décrit n'est pas le véritable homologue de l'acide cuminique, mais qu'il en est l'isomère.

En effet M. Cannizzaro n'a pas obtenu à l'aide de l'éther benzocyanhydrique le véritable acide toluïque, mais un un isomère plus fusible, qui probablement est identique avec l'acide alphatoluique de MM. Moeller et Strecker (1).

Sur la constitution de l'acide saccharique et de l'acide tartrique,
par **M. W. HEINTZ** (2).

Thaulow (3) avait annoncé l'existence d'un saccharate de plomb renfermant 5 équivalents d'oxyde de plomb, et conclu de ce fait que l'acide saccharique est pentabasique. Cette conclusion avait été repoussée par Hess (4), qui avait fait voir que le sel de Thaulow variait de composition suivant la manière dont il a été préparé, et par M. Heintz (5), qui, bien qu'il ait réussi à régénérer l'acide saccharique avec le sel en question, y avait trouvé en même temps de l'acide acétique et de l'acide carbonique.

M. Liebig ayant récemment, à l'occasion de son beau travail sur la production de l'acide tartrique au moyen du sucre de lait (6), contesté la présence de l'acide acétique dans le sel de Thaulow, M. Heintz a repris ses expériences en employant les précautions indiquées par M. Liebig. Il a constaté qu'en introduisant une solution filtrée et bouillante de 10 grammes de saccharate acide d'ammoniaque dans une

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 184.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 165 et 291. 1860. Nos 9 et 10.

(3) *Annalen der Pharmacie*, T. XXVII, p. 113.

(4) *Annalen der Pharmacie*, T. XXX, p. 302.

(5) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. LX, p. 315.

(6) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 593.

Digitized by Google

solution également filtrée et bouillante de 80 grammes d'acétate de plomb, en faisant bouillir le mélange pendant 3 heures à l'abri de l'air, en lavant par décantation avec de l'eau bouillie, on obtient un sel identique avec celui analysé par M. Liebig. Ce sel ne renferme ni acide carbonique, ni acide acétique, mais a fourni à l'auteur du saccharate acide de potasse, tandis que M. Liebig n'avait pas réussi à en retirer l'acide saccharique.

En faisant bouillir pendant un temps très-long de l'acide saccharique avec de l'acide sulfurique étendu, on a obtenu une matière brune différente de l'acide humique et une très-petite quantité d'un acide dont le sel de baryte a présenté, à peu près, la composition $C^8H^3BaO^6$, ce qui, joint à plusieurs de ses propriétés, tendrait à le rapprocher de l'acide pectolactique découvert par MM. Boedeker et Struckmann (1) dans les produits d'oxydation du sucre de lait en solution alcaline. Il s'est dégagé de l'acide carbonique pendant cette décomposition. Une partie notable de l'acide saccharique restait inaltérée. On ne peut donc pas admettre avec M. Liebig que ce dernier acide soit une glucoside renfermant l'acide oxalique ou l'acide tartrique. La décomposition de l'acide saccharique par l'acide sulfurique étendu ne diffère pas de celle que cet acide subit par une longue ébullition avec l'eau seule.

Lorsqu'on précipite à chaud le saccharate d'ammoniaque par une solution d'acétate de plomb, on obtient un sel qui brunit lorsqu'on le chauffe pendant longtemps à 100° et qui, séché avec précaution, renferme $C^{12}H^8O^{14} + 2PbO$.

En variant un peu les conditions dans lesquelles a opéré M. Liebig pour obtenir le sel de Thaulow, M. Heintz a trouvé que la composition du produit obtenu tend d'autant plus vers les nombres exigés par la formule $C^{12}H^4O^{10} + 6PbO$, que l'on a fait bouillir plus longtemps le précipité avec la liqueur mère. En employant du saccharate acide d'ammoniaque neutralisé presque entièrement à l'aide du carbonate de soude, l'auteur est parvenu à avoir un précipité présentant exactement la composition d'un saccharate hexabasique de plomb.

M. Heintz s'est assuré que tout l'acide saccharique employé se retrouve dans le sel de plomb.

Il a cherché à obtenir un saccharate hexabasique de baryte, mais il n'a pu préparer d'autre sel bien défini que le saccharate bibasique

$$C^{12}H^8Ba^2O^{16}.$$

Un essai dans lequel il a fait agir l'iodure d'éthyle sur le saccha-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. c, p. 281.

Digitized by Google

rate hexabasique de plomb, n'a fourni que quelques gouttes d'un liquide renfermant beaucoup plus de carbone que l'éther saccharique (1), et qui pouvait être un mélange d'éther hexabasique avec un produit de décomposition.

Passant ensuite à des considérations théoriques, l'auteur propose pour l'acide oxalique la formule

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ C^2O^2 \\ H \end{matrix}\right\}O^2 \left.\begin{matrix} \\ \\ H \end{matrix}\right\}O^2$$

L'acide tartrique est pour lui

$$\left(\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ C^2O^2 \\ H \end{matrix}\right\}O^2 \left.\begin{matrix} \\ \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ C^2H^2 \\ H \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} \\ \\ H \end{matrix}\right\}\right)\Bigg\}O^4$$

Le premier groupe fournit, dans la décomposition de l'acide tartrique par la potasse en fusion, l'acide oxalique, et le second groupe l'acide acétique.

L'acide saccharique est de même représenté par la formule :

$$\left(\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ C^2O^2 \\ H \end{matrix}\right\}O^2 \left.\begin{matrix} \\ \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ C^2H^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ C^2H^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}\right)\Bigg\}O^6.$$

Nous citons ces formules, quelque peu compliquées, à cause des résultats intéressants auxquels elles ont conduit leur auteur. M. Heintz a conclu de la position qu'occupent 4 atomes d'hydrogène dans sa formule de l'acide tartrique, qu'il serait possible d'avoir un tartrate tétrabasique aussi bien qu'un saccharate hexabasique. En opérant avec le tartrate d'ammoniaque comme il avait fait avec le saccharate, il a obtenu en effet un tartrate $C^8H^2Pb^4O^{12}$, renfermant l'acide tartrique inaltéré (2).

Il a reconnu ainsi que dans l'oxydation de l'acide saccharique par l'acide azotique, l'acide tartrique se produit avant l'acide oxalique.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 266.

(2) L'existence de ce sel prouve que les 2 atomes d'hydrogène qu'on peut éliminer sous forme d'eau lorsqu'on chauffe les émétiques à 220°, peuvent aussi être remplacés par une quantité équivalente de métal. Il est probable qu'on pourra les remplacer facilement par un métal électro-négatif tel que l'étain. Nous ferons remarquer encore que l'existence de ce tartrate tétrabasique vient à l'appui de la formule typique $\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ H^4 \end{matrix}\right\}O^4$ ou $\left.\begin{matrix} C^8H^2O^4 \\ H^4 \end{matrix}\right\}O^8$ proposée par MM. Kekulé et Perkin et Duppa pour l'acide tartrique. A. W.

Digitized by Google

L'acide tartrique n'existe jamais qu'en très-petite quantité dans la liqueur acide, parce qu'il se détruit et se transforme en acide oxalique. L'acide mucique fournit également de l'acide tartrique par l'ébullition avec l'acide azotique. C'est probablement en passant d'abord à l'état d'acide mucique que le sucre de lait se transforme en acide tartrique; en effet l'oxydation du sucre de lait fournit beaucoup plus d'acide mucique que d'acide saccharique. La petite quantité de ce dernier acide qui se produit est due probablement à une modification préalable du sucre de lait, qui se changerait sous l'action d'un acide en un autre sucre (sucre de raisin?) donnant lui-même naissance à l'acide saccharique.

Sur l'isoprène et la caoutchine, par **M. C. GREVILLE WILLIAMS** (1).

L'auteur a étudié les deux principaux hydrocarbures qui résultent de la distillation sèche du caoutchouc et de la gutta-percha. Ces hydrocarbures ont la même composition centésimale; mais la détermination de leur densité de vapeur a fait voir que la molécule de la caoutchine pèse deux fois autant que la molécule de l'isoprène.

L'isoprène est un liquide bouillant entre 37 et 38°, dont la densité est de 0,6823 à 20°, et dont la composition s'exprime par la formule $C^{10}H^8 = 4$ volumes de vapeur.

Densité de vapeur trouvée	2,40
— — calculée	2,35

Lorsqu'on l'expose à l'air pendant quelques mois, et qu'on le soumet ensuite à la distillation, on trouve comme résidu dans la cornue, après que la partie inaltérée a passé, une substance solide, blanche, amorphe. L'auteur tire de l'analyse de cette substance la formule $C^{10}H^8O$, qui manque évidemment de contrôle (2).

Les expériences de M. Williams sur la caoutchine confirment celles qui avaient déjà conduit M. Himly à admettre la formule $C^{20}H^{16}$ pour cet hydrocarbure. Il trouve en outre qu'en traitant la caoutchine ou son isomère, l'essence de térébenthine, tour à tour par le brome et par le sodium, on peut lui enlever 2 atomes d'hydrogène et la trans-

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. X, p. 516. Juin 1860.

(2) Dans tous les cas cette formule doit être doublée. Au reste, cette propriété que posséderait l'isoprène de M. Williams de s'oxyder directement est en rapport avec sa composition. De même que l'acétylène et l'allylène, qui appartiennent à la même série, l'isoprène doit posséder les affinités des corps qui ne sont point *saturés*. Les corps dont il s'agit sont en effet loin de leur état de saturation si l'on admet que le carbone est généralement tétratomique. A. W.

Digitized by Google

former en cymène $C^{20}H^{14}$ (1), et dans une note communiquée postérieurement à sa première publication, M. Williams ajoute que le cymène obtenu de cette manière, soit avec la caoutchine, soit avec l'essence de térébenthine, fournit de l'acide insolinique (2) par l'action du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique change la caoutchine presque entièrement en une huile épaisse ressemblant à l'hévéène, tandis qu'il se produit en même temps une très-petite quantité d'un acide sulfo-conjugué, qui, suivant un dosage de chaux dans le sel de chaux correspondant, paraît renfermer $C^{20}H^{16}S^{2}O^{6}$.

Recherches sur les bases phosphorées; oxyde de triéthylphosphine, par M. A. W. HOFMANN (3).

M. Hofmann a préparé une quantité considérable de ce composé, signalé d'abord par MM. Cahours et Hofmann dans leurs recherches sur la triéthylphosphine. Il reste dans les résidus de la préparation de ce dernier composé, lorsque le chlorure double de zinc est distillé avec de la potasse. C'est en soumettant ces résidus à la distillation dans des cornues de cuivre qu'on a obtenu l'oxyde de triéthylphosphine. Celui-ci a passé d'abord avec les vapeurs aqueuses, et a distillé finalement presque à l'état anhydre, mais sous forme d'un liquide très-coloré. Les solutions aqueuses ont été évaporées au bain-marie avec ou sans addition d'acide chlorhydrique, et le liquide concentré a été traité par un excès de potasse caustique solide. L'oxyde de triéthylphosphine s'est immédiatement séparé sous forme d'une couche oléagineuse. Les produits réunis ont été déshydratés, maintenus au contact de la potasse caustique et soumis ensuite à la distillation. Les premières portions entraînent une petite quantité d'eau et de triéthylphosphine. Le produit distillé se solidifie ensuite dans le récipient et constitue alors l'oxyde de triéthylphosphine à l'état de pureté.

Ce corps cristallise en magnifiques aiguilles, par voie de fusion et

(1) M. H. Sainte-Claire Deville paraît avoir déjà opéré cette même transformation de l'essence de térébenthine en la soumettant à l'action de l'acide carbonique à une température voisine du rouge sombre. (*Annales de Chimie et de Physique*, T. LXXV.) G. C. F.

(2) Suivant MM. De la Rue et Müller, l'acide insolinique $C^{18}H^{8}O^{8}$ de M. Hofmann n'existe pas. D'après les expériences de ces chimistes, l'acide que fournissent les méthodes indiquées par M. Hofmann pour la préparation de l'acide insolinique serait l'acide téréphthalique $C^{16}H^{6}O^{8}$. (Voir *Proceedings of the Royal Society*, T. XI, p. 113, 21 février 1861, et l'extrait qui sera donné dans un prochain numéro du *Répertoire*.) G. C. F.

(3) *Proceedings of the Royal Society*, T. X, p. 603. Juin 1860.

Digitized by Google

de refroidissement. L'eau et l'alcool le dissolvent en toutes proportions; mais ces dissolvants le laissent, après l'évaporation, sous forme liquide, et ce n'est que lorsque les dernières traces d'eau ou d'alcool ont été chassées que le résidu se prend de nouveau en masse solide. L'oxyde de triéthylphosphine fond à 44°; il se solidifie à la même température. Il bout à 240° (corrigé).

On a pris la densité de vapeur de l'oxyde de triéthylphosphine à l'aide d'une méthode nouvelle, qui constitue, à proprement parler, une modification de la méthode de Gay-Lussac. Elle consiste à engendrer la vapeur dans la branche fermée d'un tube en U entièrement rempli de mercure et plongé dans un bain de paraffine. Le volume de la vapeur est calculé d'après le poids du mercure qui est sorti par la branche ouverte. Cette méthode, qui paraît susceptible de recevoir d'utiles applications, sera prochainement décrite dans ses détails.

La densité de vapeur de l'oxyde de triéthylphosphine, déterminée à l'aide de cette méthode, a été trouvée = 66,30, la densité de l'hydrogène étant prise pour unité. Elle est = 4,60 si on la rapporte à celle de l'air prise pour unité. Si l'on admet que la molécule de l'oxyde de triéthylphosphine correspond à 2 volumes, sa densité de vapeur doit représenter son poids moléculaire divisé par 2. En effet $\frac{134}{2} = 67$. Le chiffre théorique correspond comme on voit à celui qui a été déterminé par l'expérience.

La facilité avec laquelle la triéthylphosphine est convertie en oxyde lorsqu'elle est évaporée à l'air, même à la température ordinaire, a fait penser à l'auteur que ce corps pourrait être employé dans l'analyse eudiométrique pour absorber l'oxygène.

L'oxyde de triéthylphosphine montre en général une faible tendance à s'unir à d'autres corps. M. Hofmann décrit les combinaisons suivantes :

Oxyde de triéthylphosphine et iodure de zinc $(C^2H^5)^3PO,ZnI$. Composé cristallin qu'on obtient en mélangeant la solution des deux corps.

Oxyde de triéthylphosphine et bichlorure de platine $3[(C^2H^5)^3PO] + (C^2H^5)^3PCl^2 + 2PtCl^2$. Composé cristallin qui se dépose après quelques moments, lorsqu'on ajoute l'oxyde de triéthylphosphine anhydre à une solution concentrée de bichlorure de platine dans l'alcool absolu.

Oxychloride de triéthylphosphine $(C^2H^5)^3PO\ (C^2H^5)^3PCl^2$. Composé cristallin qu'on obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers de l'oxyde de triéthylphosphine sec maintenu en fusion dans un tube en U entouré d'eau bouillante.

Digitized by Google

Recherches sur les bases arséniées, par **M. A. W. HOFMANN** (1).

Le bromure brométhylique n'attaque les monostibines qu'après une longue digestion ou une exposition prolongée à des températures assez élevées. Le produit obtenu est complexe et ne fournit qu'une petite quantité de sel de platine difficilement soluble, et en apparence diatomique.

Quelques expériences sur l'action du dibromure d'éthylène sur la triéthylarsine ont été plus heureuses, et ont donné les composés suivants :

SÉRIE DU MONARSONIUM.

Bromure de brométhyl-triarsonium. On a fait digérer le mélange de triéthylarsine et d'un excès de dibromure à une température ne dépassant pas 50°; malgré cette basse température les tubes contenaient des gaz comprimés. Le produit de la réaction était traité par l'eau pour séparer un bromure soluble du composé éthylénique non attaqué.

L'évaporation fournissait ce bromure en très-beaux cristaux; sa purification est très-facile, car il est très-soluble dans l'alcool bouillant et très-peu soluble dans l'alcool froid; sa composition, suffisamment établie par l'analyse du sel de platine correspondant, est représentée par la formule :

$$C^8H^{19}AsBr^2 = [(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3As]Br \text{ (2)}.$$

Sa forme cristalline est identique avec celle du composé phosphoré analogue.

Sel de platine. La solution du bromure, transformée au moyen du chlorure d'argent en chlorure correspondant, produit avec le bichlorure de platine de belles aiguilles d'un sel double, difficilement soluble dans l'eau froide ou même bouillante, et contenant

$$C^8H^{19}BrAsPtCl^3 = [(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3As]Cl,PtCl^2.$$

Composés de vinyl-triéthylarsonium. Comme le composé phosphoré correspondant, le bromure de brométhyl-triéthylarsonium perd son brome latent sous l'influence de l'oxyde d'argent. Si la solution du bromure est précipitée par le nitrate d'argent en excès, la moitié du brome se sépare en bromure d'argent; l'autre s'obtient en traitant le

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 501. Mars 1861.
(2) H = 1, O = 16, S = 32, C = 12.

Digitized by Google

liquide filtré par l'ammoniaque. Néanmoins la réaction diffère de celle qui a été observée dans la série du phosphore. Le bromure du phosphonium brométhylique se change presque invariablement en corps oxéthylique, sa transformation en composé vinylique étant exceptionnelle. Au contraire, le bromure d'arsonium brométhylique produit presque toujours le corps vinylique, la formation d'un composé oxéthylique ne s'opérant que dans des circonstances particulières.

Le bromure d'arsonium brométhylique, traité par un excès d'oxyde d'argent, fournit une solution fortement alcaline et dont la nature a été déterminée par l'analyse du sel de platine correspondant. Transformée en chlorure, et précipitée par le bichlorure de platine, cette solution produit de beaux octaèdres assez solubles et contenant

$$C^8H^{18}AsPtCl^3 = [(C^2H^3)(C^2H^5)^3As]Cl,PtCl^2.$$

L'analyse de ce sel fait voir que la transformation du composé brométhylique s'exprime par l'équation suivante :

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3As]Br + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}[(C^2H^3)(C^2H^5)^3As]\\H\end{matrix}\right\}O + 2AgBr.$$

Il était naturel de penser que le composé vinylique observé dans cette réaction était un produit secondaire résultant de la décomposition d'un composé oxéthylique peu stable, formé en premier lieu :

$$(C^2H^5O)(C^2H^5)^3As\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}[(C^2H^3)(C^2H^5)^3As]\\H\end{matrix}\right\}O$$

C'était pour éviter cette décomposition que dans une des expériences la digestion avait été accomp'e à la température ordinaire; cependant, même dans ce cas, le composé vinylique s'est produit.

Néanmoins le corps oxéthylique existe : dans des circonstances qui n'ont pas été déterminées suffisamment, l'action de l'oxyde d'argent sur le bromure de triéthylarsonium brométhylique donne naissance à un sel de platine octaédrique dont l'analyse a fourni exactement la composition du corps oxéthylique.

SÉRIE DU DIARSONIUM.

Dibromure d'éthylène-hexéthyldiarsonium. La triéthylarsine n'agit que lentement à 100° sur le bromure de triéthylarsonium brométhylique; à 150° la réaction s'accomplit au contraire en 2 heures. Elle donne lieu au bromure $\left[(C^2H^4)''\begin{matrix}(C^2H^5)^3As\\(C^2H^5)^3As\end{matrix}\right]''Br^2$ formé par addition directe des corps qui réagissent.

Digitized by Google

Ce dibromure produit, par la substitution de l'oxygène au brome, un puissant alcali :

$$C^{14}H^{36}As^2O^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^6As^2]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

qui fournit une série de sels magnifiques.

L'auteur a fixé la composition de la série par l'analyse du sel de platine et du sel d'or.

Sel de platine $C^{14}H^{34}As^2Pt^2Cl^6 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3As \\ (C^2H^5)^3As\end{matrix}\right]'' Cl^2,2PtCl^2.$

Précipité cristallin jaune pâle, difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, qui le dépose en cristaux par le refroidissement.

Sel d'or $C^{14}H^{34}As^2Au^2Cl^8 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3As \\ (C^2H^5)^3As\end{matrix}\right]'' Cl^2,2AuCl^3.$

Composé jaune, légèrement cristallin, soluble dans l'acide chlorhydrique; il se précipite quand on verse du trichlorure d'or dans le dichlorure obtenu après la séparation du platine, dans l'analyse précédente, par l'hydrogène sulfuré.

SÉRIE D'ARSAMMONIUM.

Le *bromure de triéthylarsonium bromethylique* fixe l'ammoniaque et les monamines et donne des composés non moins nombreux que les corps mentionnés dans la série du phosphore.

Action de l'ammoniaque sur le bromure. Elle fournit le *dibromure d'éthylène-triéthylarsammonium*

$$C^8H^{22}AsAzBr^2 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3As \\ H^3Az\end{matrix}\right]'' Br^2.$$

La réaction est complète après 2 heures d'action à 100°.

Ce sel se transforme par l'oxyde d'argent en une base caustique et stable :

$$C^8H^{24}AsAzO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^3H^3AsAz]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

dont la composition a été déterminée par l'analyse du sel de platine et du sel d'or.

Sel de platine $C^8H^{22}AsAzPt^2Cl^6 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3As \\ H^3Az\end{matrix}\right] Cl^2,2PtCl^2.$

Aiguilles difficilement solubles dans l'eau bouillante, solubles dans

Digitized by Google

l'acide chlorhydrique concentré, qui dépose le sel en cristaux par le refroidissement.

Sel d'or $C^8H^{22}AsAzAu^2Cl^9 = [(C^2H^4)''(C^2H^5)^3H^5AsAz]''Cl^2,2AuCl^3$.

Composé jaune précipité du chlorure obtenu dans l'analyse du sel précédent par le trichlorure d'or, soluble dans l'acide chlorhydrique et se déposant de cette solution en lames jaune d'or.

L'action du dibromure d'éthylène sur la triéthylstilbine fournit un mélange complexe de plusieurs composés, la plupart secondaires.

Sur le rouge d'aniline, par M. E. MOPP (1).

Le rouge d'aniline produit par l'action de l'acide nitrique ou des nitrates à base facilement réductible est une triamine et représente la trianiline mononitrée :

$$\left.\begin{matrix}(C^{12}H^5)^2\\ H^3\\ H^2,AzO^4\end{matrix}\right\}Az^3.$$

L'existence de la trianiline binitrée est presque certaine; car l'auteur, en traitant l'aniline par un mélange d'acides sulfurique et nitrique, obtient un corps brun jaunâtre, possédant à un plus haut degré les propriétés d'un corps nitré; mais la matière n'a pas été encore obtenue à un degré de pureté assez grand pour que l'analyse concorde avec la formule.

Dans les trianilines, une partie de l'hydrogène peut être remplacée par le méthyle, l'éthyle, etc., à côté de la vapeur nitreuse; l'auteur a déjà effectué quelques-unes de ces substitutions et a remarqué qu'à mesure que l'hydrogène est remplacé par les hydrocarbures, la nuance rouge disparaît pour se convertir en violet de plus en plus bleu. Ces corps sont généralement très-peu solubles dans l'eau, mais facilement solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

Lorsque la trianiline, au lieu d'être nitrée, est chlorée, bromée ou iodée, le composé est également une matière colorante rouge, mais présentant de légères différences de nuances.

Note sur un nouveau réactif de l'aniline, par M. Ch. MÈNE (2).

Quand on fait passer du gaz nitreux dans de l'aniline anhydre ou dissoute dans l'alcool à froid, elle se colore en jaune-brun; si alors on

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 363. Février 1861.
(2) *Comptes rendus*, T. LII, p. 311. Février 1861.

Digitized by Google

y ajoute de l'acide nitrique, sulfurique, chlorhydrique ou oxalique, etc., il se développe une magnifique couleur rouge due à un produit très-soluble. Une grande quantité d'eau la fait virer au jaune; une goutte d'acide fait reparaître la couleur.

Cette matière rouge teint parfaitement la soie, le coton, etc. Elle cristallise très-nettement.

Considérations sur la formation de certaines matières azotées et particulièrement sur l'acide fumique, par **M. P. THENARD** (1).

Les substances organiques neutres, placées dans un état voisin de leur décomposition, au simple contact de l'ammoniaque s'en approprient l'azote.

Quand dans du glucose fondu dans son eau de cristallisation, et porté à une température qui peut être moins élevée que 100°, on fait passer un courant d'ammoniaque, ce gaz s'absorbe avec la plus grande rapidité; il distille non-seulement de l'eau de fusion, mais encore de l'eau de composition, et en même temps il se forme des substances multiples de couleur brune qui renferment au moins 10 % d'azote.

Quand on traite dans des tubes fermés (à des températures diverses) par l'ammoniaque liquide du glucose, du sucre, de la mannite, du ligneux, de l'amidon, du tartrate d'ammoniaque, on obtient des produits qui, sans être identiques dans leur composition, sont de la famille fumique; il se forme en même temps du carbonate d'ammoniaque.

Trois de ces substances ont été étudiées avec un certain soin :

La première, dérivée du glucose, est d'un brun clair, soluble dans l'eau, les acides et les alcalis; mais elle est insoluble dans l'alcool; elle renferme 9,94 % d'azote.

La deuxième, dérivée du sucre de canne, a une tendance à l'alcalinité, car tous les acides et même l'acide carbonique la dissolvent et tous les alcalis la précipitent; elle est brune, incristallisable, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau; elle contient 19,36 % d'azote.

La troisième, dérivée également du sucre, se produit en même temps que la précédente et en partage les propriétés principales, sauf qu'elle est insoluble dans l'alcool et qu'elle ne renferme que 18,78 % d'azote.

M. Dumas pense que cette transformation des matières neutres non azotées et incolores en matières azotées et colorantes est semblable à

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 444. Mars 1861.

Digitized by Google

la transformation de l'orcine en orcéine sous l'influence de l'air, de de l'eau et de l'ammoniaque.

CHIMIE ANIMALE.

Sur la recherche de la cholesterine, par **M. H. SCHIFF** (1).

L'auteur maintient contre M. Scherer (2) la valeur de la réaction qu'il a indiquée pour la cholestérine.

Lorsqu'on ajoute à une très-petite quantité de cholestérine une goutte d'acide azotique concentré et qu'on évapore à une douce chaleur, il reste une tache jaune qui se colore en rouge au contact d'une goutte d'ammoniaque. La coloration rouge n'est pas modifiée par un alcali fixe.

A cette réaction, M. Schiff en ajoute une nouvelle : en évaporant, avec la cholestérine, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique renfermant une certaine quantité de perchlorure de fer, on obtient un résidu d'une belle couleur violette. Le réactif qu'il convient d'employer est un mélange de 2 à 3 volumes d'acide chlorhydrique ou sulfurique avec 1 volume de perchlorure de fer moyennement étendu. Les chlorures d'or et de platine et la solution de bichromate de potasse dans l'acide chlorhydrique donnent lieu à la même coloration.

On n'a rien obtenu d'analogue avec la matière colorante brune de la bile, ni avec la taurine, ni avec les acides cholalique et choloïdique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCV, p. 313. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Septembre 1860.

(2) *Jahresbericht über pathologische Chemie für* 1858.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les relations volumétriques de l'ozone et sur l'action des décharges électriques sur l'oxygène et sur d'autres gaz,
par **MM. Th. ANDREWS et P. G. TAIT** (1).

On sait que MM. Andrews et Tait ont émis l'opinion que l'ozone, qu'ils regardent comme une modification allotropique de l'oxygène, possède une densité au moins quatre fois plus grande que celle de ce gaz. L'ozone serait de l'oxygène condensé; mais le degré exact et les limites de cette condensation n'ont pu être déterminés rigoureusemen par l'expérience.

Aujourd'hui ils reprennent l'étude de cette question, à laquelle ils donnent une solution tout à fait inattendue. Ils établissent, dans leur mémoire, que lorsque l'oxygène se convertit en ozone une condensation considérable a lieu, condensation tellement forte que ce fait leur paraît presque incompatible avec l'hypothèse qui consiste à envisager l'ozone comme une modification allotropique et gazeuse de l'oxygène. D'après MM. Andrews et Tait la densité de l'ozone est au moins 50 fois plus considérable que celle de l'oxygène.

La description des méthodes qu'ils ont mises en usage pour arriver à ce résultat n'étant point de nature à pouvoir être présentée en abrégé et sans le secours de figures, nous renvoyons le lecteur, pour cet objet, au mémoire original ou à l'extrait qui en a été donné dans les *Annales de Chimie et de Physique* (2).

En terminant, les auteurs font remarquer que leurs nouvelles expériences augmentent plutôt qu'elles ne diminuent les difficultés qu'on éprouve à déterminer la vraie nature de l'ozone. En effet, pour concilier ces expériences avec l'hypothèse d'une modification allotropique, il devient nécessaire d'attribuer à l'ozone une densité infiniment supérieure à celle d'aucun autre gaz ou d'aucune autre vapeur, densité qui le rapprocherait davantage des solides et des liquides que des gaz. D'un autre côté, il paraît difficile d'admettre que l'ozone constitue à la température ordinaire un corps solide ou liquide, dont les particules

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIII, p. 344.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXII, p. 101.

Digitized by Google

seraient suspendues à l'état de division extrême dans l'oxygène avec lequel il est toujours mélangé; car non-seulement l'ozone passe à travers des tubes renfermant des fragments de pierre ponce imprégnés d'acide sulfurique, mais encore il peut séjourner pendant plusieurs heures dans ces tubes sans perdre ses propriétés caractéristiques.

L'ozone peut être formé avec de l'oxygène pur et sec et dans des conditions qui excluent la possibilité qu'il renferme autre chose que de l'oxygène ou ses éléments, si l'on parvenait à démontrer que l'oxygène lui-même est un corps composé. Or, en terminant, les auteurs soulèvent précisément la question de savoir si l'oxygène, lorsqu'il se convertit en ozone, n'éprouve pas une altération plus profonde qu'un simple changement allotropique; en un mot, s'il n'est point décomposé. Ils admettent que cette hypothèse expliquerait tous les phénomènes qui s'accomplissent lorsqu'on fait passer des décharges électriques à travers l'oxygène, et ils font remarquer qu'en effet les conditions sous lesquelles l'ozone est formé aux dépens de l'oxygène par la décharge électrique, sont précisément celles qui déterminent la décomposition d'autres gaz qu'on connaît comme composés.

Existence de l'ozone dans le règne minéral, par **M. SCHROETTER** (1).

On trouve à Wölsendorf, dans le Palatinat supérieur, une variété particulière de spath fluor qui présente cette particularité singulière de répandre une forte odeur lorsqu'on le raye avec un corps dur, ou lorsqu'on le broie dans un mortier. M. Schaffhäutl a cru reconnaître la cause de ce phénomène dans l'existence d'une petite quantité d'hypochlorite de chaux dans le minéral; la même opinion a été exprimée récemment par M. Schönbein.

M. Schrötter attribue l'odeur de cette chaux fluatée au dégagement de l'ozone. Il suffit de broyer un fragment du minéral de la grosseur d'un pois pour que l'odeur de l'ozone se manifeste. Il en est de même lorsqu'on broie le minéral sous l'eau. Celle-ci n'exerce après cette opération aucune action sur l'iodure de potassium amidonné, ce qui exclut la possibilité de la présence du chlore ou de l'acide hypochloreux. L'odeur se manifeste avec une intensité au moins égale lorsque le minéral est broyé sous une couche de carbonate de potasse ou même de potasse caustique; mais elle ne tarde pas à disparaître.

Lorsqu'on chauffe un petit fragment du minéral placé au fond d'un

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLI. Juillet 1860.

Digitized by Google

tube bouché dans lequel on a introduit une bande de papier ioduré et amidonné, celui-ci bleuit. Broyé dans un mortier d'agate sous une couche d'une solution d'iodure de potassium amidonné, le minéral bleuit cette solution.

Mais cette même solution n'est point bleuie lorsqu'on y dirige un courant d'air dans lequel on a chauffé le minéral à une douce chaleur, et qu'on a ensuite fait passer à travers des fragments de porcelaine incandescents. Cette dernière expérience semble concluante; car si le minéral dégageait de l'acide hypochloreux, celui-ci se serait transformé à une température rouge en chlore et en oxygène, et l'iodure de potassium serait décomposé. Les expériences précédentes trouvent au contraire une explication plausible si l'on admet que l'odeur est due au dégagement de l'ozone qui décompose l'iodure de potassium, mais qui, une fois détruit par la chaleur, ne peut plus produire cet effet.

D'après quelques expériences quantitatives, l'auteur admet que la chaux fluatée de Wölsendorf renferme au maximum 0,2 % d'ozone.

Il a constaté en outre qu'en faisant passer un courant d'air ozonisé sur des morceaux de la même variété de spath fluor, mais qui ne renferment point d'ozone, ces morceaux absorbent de l'ozone.

La pierre ponce elle-même, lorsqu'elle a séjourné pendant longtemps dans l'air ozonisé, acquiert la propriété de bleuir l'iodure de potassium.

Sur un nouveau corps simple appartenant probablement au groupe du soufre, par **M. WILLIAM CROOKES** (1).

Le corps simple que M. William Crookes pense avoir découvert a été entrevu par lui dans les dépôts sélénifères et tellurifères provenant des fabriques d'acide sulfurique de Tilkerode, dans les montagnes du Hartz. Ayant eu occasion d'examiner le spectre fourni par une flamme dans laquelle il avait introduit une portion de ce dépôt, M. Crookes fut frappé d'y apercevoir une raie verte extrêmement brillante qui n'appartient en aucune façon au sélénium ni au tellure. Après de nombreuses expériences, il arriva à cette conclusion que ces résidus renfermaient un corps simple nouveau, qu'il lui a été impossible d'isoler, par suite, de la petite quantité de matière dont il disposait, mais à propos duquel il a pu noter les faits suivants :

Après avoir été purifié autant que possible, ce corps communique à

(1) *Chemical News*. Mars 1861, p. 193.

Digitized by Google

la flamme une réaction aussi caractéristique que la soude; dans le spectre que donne cette flamme apparaît une raie verte parfaitement définie, et aussi brillante que celle du sodium; mais, par suite de la volatilité du corps, cette raie disparaît rapidement. La volatilité du nouveau corps se communique à ses combinaisons, excepté dans le cas où il est combiné avec un métal lourd; dissous dans l'acide chlorhydrique, il se précipite, par l'action du zinc, sous forme d'une poudre noire insoluble; l'ammoniaque ne le précipite pas de cette solution; le chlore sec l'attaque au rouge en formant un chlorure volatil soluble dans l'eau; l'hydrogène sulfuré le précipite lentement d'une solution acide, immédiatement d'une solution alcaline; le nitre fondu l'attaque et le transforme en produits solubles.

Si l'on examine quels sont parmi les corps simples ceux auxquels peuvent s'appliquer ces réactions, on ne trouve que l'arsenic, l'antimoine, l'osmium, le sélénium et le tellure; mais l'examen le plus attentif des modifications apportées au spectre par l'un quelconque d'entre eux n'a pas permis d'y reconnaître le moindre indice de la belle raie verte dont nous parlons. M. Crookes, dont les expériences ont été suivies par plusieurs personnes, et notamment par M. Greville Williams, se croit donc autorisé à considérer les résidus sélénifères et tellurifères qu'il possède comme renfermant un nouveau corps simple.

Note sur la solidification de l'acide carbonique, par **MM. A. LOIR et Ch. DRION** (1).

Si l'on introduit de l'ammoniaque liquide dans un ballon de verre et qu'on mette l'intérieur de ce ballon en communication avec une bonne machine pneumatique par l'intermédiaire d'un vase contenant du coke imprégné d'acide sulfurique, ce liquide commence à se solidier vers — 81°. Bientôt il se prend en masse, et si la pression est réduite à 1^{mm} de mercure, la température de l'ammoniaque liquide s'abaisse encore et atteint — 89°,5.

En faisant passer un courant de gaz carbonique sec dans un petit tube en U plongeant dans cette ammoniaque, le gaz se liquéfie, mais on n'obtient jamais qu'une liquéfaction peu abondante.

Si l'on fait intervenir une légère pression, l'expérience donne en peu de temps de notables quantités d'acide carbonique solide. Voici comment on opère :

On introduit environ 150 centimètres cubes d'ammoniaque liquide

(1) *Comptes rendus*, T, LII, p. 748. Avril 1861.

Digitized by Google

dans une cloche de verre renversée; les bords de cette cloche sont mastiqués dans une virole métallique sur laquelle s'applique exactement un plateau percé de deux ouvertures.

Dans l'ouverture centrale est fixé un tube de verre fermé intérieurement et descendant jusqu'au fond de la cloche; l'autre ouverture sert à mettre l'intérieur de la cloche en communication avec la machine pneumatique.

L'acide carbonique est produit en chauffant dans un matras de cuivre rouge du bicarbonate de soude préalablement desséché : le col contient des fragments de chlorure de calcium. Ce matras communique avec le tube qui plonge dans l'ammoniaque liquide et avec un petit manomètre à air comprimé.

L'air ayant été chassé de l'appareil, et la température de l'ammoniaque ayant été abaissée au voisinage du point de solidification, on chauffe le matras. On maintient la pression entre 3 et 4 atmosphères. On voit bientôt apparaître sur les parois du tube intérieur des cristaux transparents; au bout d'une demi-heure on peut en recueillir 25 grammes environ.

Cet acide carbonique se présente sous la forme d'une masse incolore et transparente; elle se divise sous la pression d'une baguette de verre en cristaux d'apparence cubique ayant 3 à 4 millimètres de côté.

Déposés sur la main, ces cristaux ne font éprouver aucune sensation immédiate de chaleur ou de froid; ils se laissent difficilement saisir et s'échappent comme s'ils étaient enveloppés d'une matière onctueuse. Lorsqu'on réussit à maintenir un de ces cristaux entre le pouce et l'index, il ne tarde pas à produire une brûlure insupportable.

Mélangés avec l'éther, ils donnent un mélange réfrigérant dans lequel le thermomètre marquait — 81°.

L'ammoniaque liquide employée à cet usage était préparée par le procédé de M. Bussy, en faisant rendre le gaz ammoniac dans un ballon environné d'acide sulfureux dont on activait l'évaporation par la machine pneumatique. On arrive sans peine à obtenir, par ce moyen, près de 2 décilitres d'ammoniaque liquide en moins de 2 heures.

Sur l'acide carbonique liquide, par **M. G. GORE** (1).

L'auteur a étudié la manière dont se comporte l'acide carbonique liquide avec une cinquantaine environ de corps différents. Dans la plu-

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. XI, p. 85. Janvier 1861.

Digitized by Google

part des cas il s'est montré presque sans action chimique. Ainsi il n'est réduit par aucun des agents ordinaires de désoxydation, excepté les métaux des alcalis. Le nombre de corps sur lesquels il exerce une action dissolvante est également très-limité : il dissout le camphre avec facilité, l'iode plus difficilement, et quelques autres corps en petite quantité; il ne dissout pas les sels oxygénés et ne rougit pas l'extrait solide de tournesol; il dissout la matière colorante brune de la gutta-percha en laissant celle-ci non dissoute et beaucoup plus blanche qu'auparavant. Il agit sur le caoutchouc d'une manière particulière; ce corps, tant qu'il est dans le liquide, ne montre aucune altération, mais aussitôt qu'on l'enlève, il se gonfle de manière à occuper six ou huit fois son volume primitif, puis il se contracte et reprend, peu à peu, son volume initial, — sans doute par suite de la dilatation et de l'évaporation de l'acide carbonique qu'il avait absorbé. Après avoir subi cette action, le caoutchouc est parfaitement blanc dans toute sa masse.

L'acide carbonique liquide agit comme un corps isolant de l'électricité; des étincelles d'un appareil de Ruhmkorff qui traversaient avec facilité $7,1^{mm}$ ($\frac{9}{52}$ d'un pouce anglais) d'air froid, traversaient à peine $0^{mm},36$ ($\frac{1}{70}$ d'un pouce anglais) d'acide carbonique liquide.

Sur le protosulfure de carbone de M. BAUDRIMONT, par M. LYON PLAYFAIR (1).

L'auteur a répété sans succès les procédés par lesquels M. Baudrimont (2) pensait avoir obtenu le protosulfure de carbone, et il n'a pas mieux réussi en employant de nouvelles méthodes qui paraissaient également propres à fournir ce corps.

Des neuf procédés indiqués par M. Baudrimont, il n'y en a qu'un seul qui aurait donné, suivant ce chimiste, un produit d'une pureté approximative, à savoir : l'action de la pierre ponce ou de la mousse de platine chauffée au rouge sur la vapeur du bisulfure de carbone. C'est surtout sur les résultats des expériences faites suivant cette méthode que M. Playfair donne des détails. Il trouve que, lorsqu'on réussit à éviter la présence de l'humidité, le bisulfure de carbone n'est pas altéré, mais qu'en présence de traces d'eau il se forme de petites quantités d'oxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré.

$$(CS^2 + H^2O = CO + H^2S + S.)$$

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIII, p. 248. Octobre 1860.
(2) *Comptes rendus*, T. XLIV, p. 1000.

Digitized by Google

En faisant passer la vapeur du bisulfure sur du charbon incandescent, il a obtenu un pareil résultat.

En terminant, l'auteur fait observer qu'on peut se rendre compte des expériences citées par M. Baudrimont, afin de démontrer la composition de son gaz, si l'on suppose qu'il a opéré sur de l'oxyde de carbone chargé de la vapeur de bisulfure et contenant une petite quantité d'hydrogène sulfuré.

De l'action de l'ammoniaque sur les chlorures, par M. P. P. DEHÉRAIN (1).

Chlorure de zinc. Les composés $ZnCl,2AzH^3$—$ZnCl,AzH^3$ et $2ZnCl,HzH^3$ obtenus en suivant les indications de MM. Persoz et R. Kane, lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique, fixent cet acide d'après les équations suivantes :

$$ZnCl,2AzH^3 + 2HCl = ZnCl,2AzH^4Cl,$$
$$ZnCl, AzH^3 + HCl = ZnCl, AzH^4Cl,$$
$$2ZnCl,AzH^3 + HCl = 2ZnCl,AzH^4Cl,$$

Le premier de ces chlorures doubles cristallise en aiguilles dentelées, le troisième en paillettes nacrées ou en belles aiguilles. Ni l'un ni l'autre n'était connu.

Bichlorure d'étain. Le procédé précédent, appliqué au composé $SnCl^2,AzH^3$ (H. Rose) fournit le chlorure double $SnCl^2,AzH^4Cl$, découvert par M. Lewy.

Protochlorure d'antimoine. Le composé $SbCl^3,AzH^4Cl$, non décrit jusqu'à présent, s'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique le corps $SbCl^3,AzH^3$ (H. Rose).

Quand on amène du gaz ammoniac dans du protochlorure d'antimoine fondu, ou quand on fait passer de l'ammoniaque dans du perchlorure d'antimoine chauffé, il se forme un corps nouveau $SbCl^3,2AzH^3$. Celui-ci, traité par l'acide chlorhydrique, donne le chlorure $SbCl^3,2AzH^4Cl$ préparé antérieurement par M. Jacquelain.

Perchlorure d'antimoine. Ce corps donne avec l'ammoniaque deux combinaisons : l'une rouge, à laquelle M. H. Rose a assigné la formule $SbCl^5,2AzH^3$, devrait être représentée suivant l'auteur de ce mémoire par $SbCl^5,3AzH^3$, car elle donne avec l'acide chlorhydrique le chlorure $SbCl^5,3AzH^4Cl$, sel cristallisé en lames hexagonales rouges.

Ce corps peut se produire aussi par d'autres méthodes. En calcinant

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 734. Avril 1861. Et *Bulletin de la Société chimique*, T. II, p. 50.

Digitized by Google

le composé $SbCl^5,3AzH^3$, on obtient un liquide qui se fige en aiguilles qui ont paru être $SbCl^3,AzH^4Cl$; en même temps on voit se sublimer dans la cornue les lames rouges de $SbCl^5,3AzH^4Cl$. En faisant évaporer les résidus de la préparation de l'hydrogène sulfuré par l'acide chlorhydrique et le sulfure d'antimoine après les avoir mêlés avec du chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient encore le sel précédent.

Quand on fait passer de l'ammoniaque dans le perchlorure d'antimoine et qu'on laisse la liqueur s'échauffer, la combinaison $SbCl^5,3AzH^3$ se détruit et on obtient le corps $SbCl^3,2AzH^3$.

Il se forme en même temps que le premier composé une matière blanche volatile qui a pour formule $SbCl^5,4AzH^3$; cette substance se dissout dans l'acide chlorhydrique et donne un beau chlorosel jaune rougeâtre cristallisé en cubes et en octaèdres réguliers et renfermant $SbCl^5,4AzH^4Cl$.

Ce sel nouveau, ainsi que le précédent, s'obtient encore en traitant par le chlorhydrate d'ammoniaque le perchlorure d'antimoine, ou bien en dissolvant dans l'eau le composé $SbCl^3,AzH^3$.

Sur l'alliage fusible de WOOD (1).

D'après M. Wood, l'alliage renfermant 1 à 2 parties de cadmium, 2 parties d'étain, 4 parties de plomb et 7 à 8 parties de bismuth, fond entre 66° et 71° centigrades.

Sur la préparation du jaune de cobalt et sur un sel de plomb analogue, par M. S. D. HAYES (2).

L'auteur trouve qu'on peut préparer avec une grande facilité le jaune de cobalt (le sel décrit par M. Saint-Evre (3), et contenant ($KCoAz^2O^{10}$) en faisant arriver un courant de vapeur nitreuse ($Az\Theta^2$) dans une solution de nitrate de cobalt contenant un léger excès de potasse, et à laquelle on ajoute de temps en temps de nouvelles portions d'alcali : de cette manière tout le cobalt contenu dans la solution se trouve transformé en sel jaune. L'auteur obtient l'acide hyponitrique, nécessaire pour cette opération, en faisant arriver ensemble dans un flacon vide et sec un courant de bioxyde d'azote et un courant d'air dont la vitesse peut être réglée à volonté.

(1) *Silliman's American Journal of Science* [2], T. XXX, p. 271. Et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 144. [Nouv. sér., T. XLI.]

(2) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIII, p. 335. Janvier 1861.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XXXVIII, p. 177.

Digitized by Google

En opérant de la même manière avec une solution de nitrate de plomb, M. Hayes a obtenu une solution jaune qui, par l'évaporation, a fourni de grands cristaux prismatiques en même temps que de l'azotate de potasse et, quand l'action de la vapeur nitreuse a été poussée trop loin, de l'azotate de plomb.

Les cristaux jaunes, ayant été séparés et soumis à une nouvelle cristallisation, ont donné à l'analyse des chiffres qui s'accordent très-bien avec la formule $KPbAz^2O^{10} + HO$: le demi-atome d'eau se dégage à 100°.

Ils possèdent à peu près la même solubilité que le nitre dans l'eau chaude ou froide; la solution aqueuse peut être soumise à l'ébullition sans qu'elle subisse d'altération; mais si l'on ajoute de l'acide sulfurique, chlorhydrique ou azotique, il y a décomposition et dégagement de vapeurs rouges. Avec les réactifs ordinaires la solution de ce sel se comporte comme une solution d'azotate de plomb; mais avec le sulfate de cobalt elle donne du jaune de cobalt et du sulfate de plomb.

Les cristaux chauffés seuls perdent de l'eau à 100°, et, à quelques degrés au-dessus, dégagent des vapeurs rutilantes : ils ne sont pas modifiés par l'action de l'air.

L'auteur poursuit ses expériences.

Action de l'oxygène sur le protochlorure d'étain. Dosage de l'étain par le permanganate de potasse, par M. SCHEURER-KESTNER (1).

En faisant passer un courant d'oxygène dans des dissolutions de protochlorure d'étain, on remarque que celles qui sont concentrées n'absorbent point de gaz; le titre déterminé par le permanganate reste le même. Dans les dissolutions assez étendues, au contraire, l'absorption de l'oxygène est considérable; il se forme un mélange de bichlorure d'étain et d'acide stannique

$$2(SnCl) + O^2 = SnCl^2 + SnO^2.$$

Ce dernier corps reste en dissolution dans le bichlorure.

Pour obtenir l'oxydation complète du protochlorure dans des dissolutions beaucoup plus étendues, il faut faire durer le courant de gaz plus longtemps. L'oxydation est donc plus lente dans les liquides très-étendus que dans ceux dont le degré de dilution est moindre.

M. Mohr avait fait antérieurement des remarques analogues concernant l'action de l'air dissous dans l'eau sur le protochlorure d'étain.

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 531. Mars 1861.

Digitized by Google

Tandis que ce chlorure s'empare assez facilement de l'oxygène, le protoxyde d'étain hydraté ne s'y combine pas.

Pour doser l'étain, on le dissout dans l'acide chlorhydrique ou bien on transforme le composé à analyser en chlorure; on l'étend d'eau dans laquelle on a préalablement dissous un excès de carbonate de soude; de cette manière, il se précipite de l'oxyde d'étain. Il suffit alors d'ajouter à cette liqueur un excès de permanganate de potasse. On décolore le liquide par l'addition d'acide sulfurique et de protochlorure de fer dont on connaît le titre, et on ajoute de nouveau du permanganate de potasse jusqu'à persistance de la teinte rose. En retranchant du titre trouvé le volume du permanganate employé par le sel de fer, on a celui qui a été employé par le sel d'étain.

Recherches sur les métaux du platine, par **M. WOLCOTT GIBBS** (1).

Les recherches de M. Wolcott Gibbs ont porté d'une manière spéciale sur la mine de platine de Californie. Celle-ci est presque toujours associée avec de l'or dont il est impossible de la séparer par un simple lavage. Pour effectuer cette séparation on emploie, au bureau d'essais de New-York, l'artifice suivant : On commence par fondre le minerai avec deux fois son poids d'argent, et l'on décante l'alliage d'or et d'argent qui surnage l'osmiure d'iridium, on répète deux ou trois fois ce traitement, et l'on termine par un traitement à l'acide nitrique et l'eau régale qui enlèvent les dernières portions d'or et d'argent. L'osmiure d'iridium, ainsi retiré du minerai de Californie, possède une densité moyenne égale à 19,352.

Préoccupé du désir de séparer les uns des autres les différents métaux que renferme ce minerai, l'auteur a successivement passé en revue toutes les méthodes proposées dans ce but. Celle qu'a fait connaître M. Fremy, et qui consiste à griller le minerai dans un courant d'air, ne paraît pas, d'après M. Wolcott Gibbs, convenir dans tous les cas; d'ailleurs, lors même que ce procédé convient, il n'entraîne pas tout l'osmium à l'état d'acide osmique, et il ne dispense pas de fondre le résidu avec des agents oxydants. La mine de Californie, traitée par M. Wolcott Gibbs d'après la méthodé de M. Fremy, n'a donné que fort peu d'acide osmique et la masse métallique a, contre toute attente, fondu au rouge blanc dans le tube de porcelaine, sans doute à cause de la grande quantité de fer qu'elle renfermait. Il est, dans ce cas,

(1) *Chemical News*. Mars 1861, p. 130.

Digitized by Google

préférable d'oxyder, comme le conseille M. Claus, tous les métaux à la fois, en les fondant avec du nitre et de la potasse.

En 1835 M. Persoz a fait connaître une méthode de traitement de l'osmiure d'iridium consistant à convertir les métaux en sulfures, que l'on soumet ensuite à l'action d'agents oxydants. L'auteur, aidé du docteur Genth, a obtenu d'excellents résultats en modifiant légèrement ce procédé. Le minerai, mélangé de carbonate de soude et de soufre, est projeté dans un creuset rouge; lorsque la matière est introduite, on chauffe au blanc; après refroidissement, on trouve dans le creuset trois couches dont l'inférieure renferme, à l'état de sulfure, presque tous les métaux de la mine de platine : on fait digérer avec de l'acide chlorhydrique, on lave, on traite le sulfure restant par un léger excès d'acide sulfurique, puis on évapore à siccité et on calcine doucement. On obtient ainsi tous les métaux à l'état d'éponge très-facile à attaquer par le mélange de nitre et de potasse que conseille M. Claus. Seulement, la division de la masse rendant cette attaque assez violente, il est sage de fondre d'abord le nitre et la potasse, puis d'ajouter peu à peu l'éponge métallique.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Du mode de formation de la topaze et du zircon, par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

On a mis dans un tube de porcelaine placé verticalement des couches alternatives et cylindriques d'alumine et de quartz, en commençant par l'alumine et en finissant par le quartz, et on a fait passer sur ce système, chauffé au rouge blanc, un courant de fluorure de silicium.

La couche d'alumine s'est transformée en staurotide ($SiAl^2$), comme MM. Deville et Caron l'ont prouvé antérieurement (2), et en fluorure d'aluminium qui, rencontrant du quartz, a été entièrement absorbé. Il se produit encore la même staurotide, et le fluorure de silicium se régénère, et ainsi de suite, de sorte que l'alumine et le quartz se

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 780. Avril 1861.
(2) *Comptes rendus*, T. XLVI, p. 764.

Digitized by Google

trouvent changés tous les deux en staurotide. Comme la dernière couche est formée de quartz, il n'est pas resté trace de fluor dans l'appareil et il en est sorti autant de fluorure qu'il en était entré. Le fluor a donc servi à transporter l'une sur l'autre les deux substances les plus fixes et les plus difficiles à combiner que nous connaissions.

Les analyses de topaze de M. Deville confirment, à très-peu près, celles de MM. Forchammer.

	Topaze de Saxe.	Topaze du Brésil.
Silice	22,3	25,1
Alumine	54,3	53,8
Silicium	6,5	5,8
Fluor	17,3	15,7
	100,4	100,4

Jamais il n'a pu obtenir de topaze dans les circonstances de l'expérience précédente. Bien mieux, en mettant de la topaze du Brésil dans le courant de fluorure de silicium à côté de l'alumine, cette topaze a été entièrement décomposée en perdant 22 % de son poids. La topaze n'a donc pas pu être formée dans la nature par le contact de l'alumine et du fluorure de silicium à une haute température; elle a dû être formée par voie humide, comme l'ont du reste prouvé les expériences de MM. Brewster, Lewy, Delesse et celles même de M. Deville, publiées antérieurement.

L'auteur pense que la topaze dérive des acides hydro-fluo-aluminiques qu'il a décrits dans un mémoire récent.

La chondrodite ou la humite et même les silicates de chaux et de magnésie ne peuvent non plus se former sous l'influence du fluorure de silicium; car la magnésie et la chaux chauffées dans ce gaz se changent en matières vitreuses dont la composition n'a aucun rapport avec les minéraux des filons et des terrains métamorphiques.

Ces matières ont en effet pour formule :

$$2MgO,SiO^3,3MgFl \qquad CaO,SiO^3,3CaFl.$$

Avec la glucine, qui donne comme l'alumine un fluorure volatil, l'auteur n'a pas obtenu davantage la phénakite, mais il a produit des cristaux très-beaux qui contiennent :

Silice	65,8
Glucine	33,3
Oxyde de fer	0,6
	99,7

Le fluorure de silicium ne donne donc par voie sèche aucun minéral de filon connu, mais il fournit au contraire une matière qu'on

Digitized by Google

rencontre dans les terrains volcaniques, le zircon, lorsqu'on le fait agir sur la zircone.

Les cristaux octaédriques qu'on obtient ainsi présentent l'analogie la plus complète avec les zircons du Vésuve.

La formation des zircons a donc eu lieu sous l'influence du feu.

De petites quantités de fluor ont suffi pour produire des quantités indéfinies de zircon. En effet si l'on place dans un tube de porcelaine des couches alternatives de zircone et de quartz, en commençant par la zircone et finissant par le quartz, la zircone se transforme, au contact du fluorure de silicium, en zircon et en fluorure de zirconium volatil; celui-ci, rencontrant le quartz, en fait du zircon et du fluorure de silicium, etc. Finalement le fluor ne se fixe nulle part, et il sort du tube autant de fluorure de silicium qu'il en est entré.

Note sur la présence du platine et de l'étain métallique dans les terrains aurifères de la Guyane, par M. A. DAMOUR (1).

On a recueilli nouvellement sur les terrains aurifères de la Guyane française qui bordent les rives de l'Approuague des pépites de diverses grosseurs et dont les plus volumineuses atteignent un poids de 100 à 120 grammes.

Elles contiennent pour la plupart 94 à 96 % d'or pur; quelques-unes, plus rares, de couleur pâle, ne renferment que 88 à 90 % de ce métal, qui se trouve allié à 10 ou 12 % d'argent avec quelques millièmes de cuivre.

Une de ces pépites, pesant 85 centigrammes, présente la composition suivante :

Platine	0,4196
Or	0,1818
Argent	0,1839
Cuivre	0,2056
	0,9909

L'association de ces quatre métaux n'avait pas encore été signalée dans le règne minéral.

La couleur de cette matière est le blanc d'argent: sa densité est de 13,65 : elle fond à la flamme du chalumeau moins aisément que l'or; l'acide nitrique l'attaque sans difficulté en dissolvant la presque totalité de l'argent et du cuivre.

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 688. Avril 1861.

Digitized by Google

Une autre prépite d'or du poids de 2 grammes, contenant quelques grains de quartz, montre une intéressante association : à sa surface et dans quelques-unes de ses cavités on voit adhérer un métal blanc grisâtre, très-malléable, brillant dans la coupure fraîche et que l'auteur croit être de l'étain. Ce travail confirme une observation de M. Hermann qui avait annoncé, il y a quelques années (1), que l'étain se trouvait associé à l'or de la Sibérie.

Sur le borate sodico-calcique du Pérou (tinkalzite), par M. SALVETAT (2).

A l'occasion d'une communication récente de M. Phipson sur cette matière, M. Salvetat reproduit trois analyses qu'il en a faites en 1857 et qu'il a publiées dans son ouvrage intitulé : *Leçons de céramique*, t. 1, p. 228.

Ces analyses, ainsi que celles de M. Le Canu, publiées dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXVI, p. 580, démontrent que le borate de chaux pur et cristallisé se trouve souvent associé dans le même gisement avec du borate double de soude et de chaux, du quartz concrétionné, de la glaubérite, des sulfates, des chlorures et des nitrates.

Analyse de l'uranite d'Autun et de la chalkolite de Cornouailles, par M. F. PISANI (3).

Jusqu'à présent les minéralogistes ont admis pour ces deux minéraux la même formule, en s'appuyant sur les analyses et sur la forme cristalline, qu'on regardait comme étant la même.

Cependant l'ancienne analyse de l'uranite d'Autun, faite par Laugier, conduisait à une formule différente, par suite de la quantité d'eau, qu'il évalue à 21 % au lieu de 15 % que donnent les autres analyses.

M. Des Cloiseaux a établi récemment que les formes cristallines n'étaient pas les mêmes. M. Pisani conclut de ses analyses que la formule de Laugier est la vraie formule de l'uranite, savoir :

$$[CaO(Ur^2O^3)^2]PhO^5 + 12Aq, \text{ prisme rhomboïdal droit,}$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XXXIII, p. 300.
(2) *Comptes rendus*, t. LII, p. 536. Mars 1861.
(3) *Comptes rendus*, t. LII, p. 617. Avril 1861.

Digitized by Google

et que la formule de la chalkolite est celle qui est généralement adoptée, savoir :

$$[CuO(Ur^2O^3)^2]PhO^5 + 8Aq, \text{ prisme à base carrée.}$$

Nouvelle analyse chimique de l'eau thermale de Balaruc-les-Bains par MM. A. BÉCHAMP et A. GAUTIER (1).

Sommaire de l'analyse (printemps 1859).

Gaz pour 1,000 centim. cubes { O 1,79 / Az 11,63

Acide carbonique	0,7570	Lithine	0,0025
Silice	0,0228	Chaux	0,7351
Acide borique	0,0080	Magnésie	0,4489
Acide sulfurique	0,6530	Peroxyde de fer	0,0012
Acide nitrique	traces.	Alumine, Oxyde de manganèse, Acide phosphorique	0,0011
Chlore	4,9490		
Brome	traces.		
Soude	3,7333		
Potasse	0,0788	Oxyde de cuivre	0,00042

Cette composition a été vérifiée par des dosages faits dans les trois autres saisons de l'année. Cette analyse, comparée à celles de MM. Brongniart (1804), P. Figuier (1809), Rousset, Marcel de Serres et L. Figuier (1840 à 1848), montre que la composition de cette eau varie très-peu.

Sa température moyenne est de 47°, comme l'avait trouvé P. Figuier en 1809.

Sa densité varie de 1,00782 à 1,0075.

C'est une eau thermale salée, magnésienne et cuivreuse comme les eaux de Bourbonne-les-Bains et de Wiesbaden.

	Balaruc.	Wiesbaden (Fresenius).	Bourbonne (Figuier et Mialhe).
Chlorure de sodium	7,045	6,835	5,783
Sels magnésiens	1,032	0,207	0,392
Oxyde de cuivre	0,00042	traces.	traces.

Elle ne contient ni arsenic, ni iode.

Examen d'un oxyde d'antimoine naturel (stibiconise) de Bornéo, par M. T. L. PHIPSON (2).

Il nous arrive de Bornéo une matière compacte qui se trouve mêlée en quantité notable avec la stibine. C'est un oxyde d'antimoine, le

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 863. Avril 1861.

(2) *Comptes rendus*, T. LII, p. 752. Avril 1861.

Digitized by Google

plus souvent pur, constituant un minerai supérieur de beaucoup à la stibine.

Il se présente en masse compacte à texture cristalline blanc jaunâtre ou rougeâtre; ses cristaux sont des prismes droits rhomboïdaux terminés en biseaux et modifiés sur deux des arêtes verticales.

Les échantillons purs de ce corps sont entièrement volatils au feu de réduction, non volatils au feu d'oxydation; il est infusible au chalumeau; il donne un globule d'antimoine métallique avec le carbonate de soude sur le charbon.

Ce minéral est généralement assez pur; un échantillon a donné 65 % d'antimoine par voie sèche, tandis que la stibine ne rend en général que 45 %.

La formule déduite des analyses est SbO^4,HO. La densité varie de 4,64 à 4,68, nombre supérieur à 3,80 que l'on a donné pour la densité de la stibiconise.

L'auteur pense que ce minéral se fait dans la nature par l'oxydation de SbO^3, produit lui-même par l'action de l'eau ou de la vapeur d'eau sur la stibine naturelle.

La stibiconise se dissout assez bien à chaud dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique; elle se réduit aisément à l'état métallique par un mélange de charbon, de crème de tartre et de carbonate de soude.

Recherches sur les fossiles, par **M. DELESSE** (1).

L'auteur résume ainsi ses observations :

Un os fossile subit des altérations très-complexes. Sa porosité et sa densité augmentent. Son osséine se détruit, et le rapport des sels calcaires est plus ou moins modifié ou même rendu inverse.

Dans la première phase de sa décomposition, l'os conserve une grande partie de son osséine; une effervescence lente donne avec les acides et peut perdre un peu de carbonate de chaux. Dans la deuxième phase, son osséine a disparu presque entièrement; il happe à la langue, et il fait une effervescence vive dans l'acide; alors son carbonate de chaux tend généralement à augmenter plus rapidement que le phosphate. Quelquefois encore il subit des métamorphoses qui altèrent complétement sa composition chimique, bien que sa forme soit conservée.

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 728. Avril 1861.

Digitized by Google

Le dosage de l'azote dans un os fossile permet d'ailleurs de contrôler les données de l'archéologie et de la géologie ; il peut même fournir, dans certaines limites, des indications sur son âge.

Sur la nauckite, nouvelle résine cristallisée trouvée sur de la poix romaine, par **M. G. vom RATH** (1).

On a trouvé en 1858, dans le domaine de Lauersfort, entre Crefeld et Moeurs, enfouies dans la tourbe, plusieurs décorations militaires romaines (*phaleræ*) en argent repoussé, dont la partie creuse était remplie de poix.

Dans un de ces médaillons, la poix présentait une cavité garnie de petits cristaux jaunes et brillants.

D'après l'examen qu'en a fait l'auteur, ces cristaux appartiennent au type du prisme oblique dissymétrique. On y remarque les faces :

$$T, M, P, h^1 f^1, i^1.$$

Angles principaux :

P sur M	=	103°,11′
P sur h^1	=	109°,16
M sur h^1	=	133°,18′
T sur h^1	=	132°,41′
P sur i^1	=	137°,10′
P sur f^1	=	119°,30′

Il existe un clivage parallèle à P. Les cristaux sont très-tendres. Leur densité est de 1,101. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, inattaquables par l'acide azotique, même à chaud, solubles à 70° dans l'acide sulfurique concentré, solubles dans l'ammoniaque. Leur point de fusion est situé entre 98 et 100°.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Notices analytiques, par **M. A. MITSCHERLICH** (2).

Action de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique sur l'alunite. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique concentrés, ainsi que les mêmes acides très-étendus, ne décomposent l'alunite que d'une ma-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 268. 1860. N° 10.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 108. 1860. N° 18.

Digitized by Google

nière incomplète. La dissolution est entière si l'on emploie un mélange de 8 parties d'acide sulfurique et de 1 partie d'eau dans la proportion de 13gr,5 d'acide ainsi étendu pour 1 gramme d'alunite.

On peut dissoudre l'alunite dans l'acide sulfurique plus étendu et dans l'acide chlorhydrique ordinaire en enfermant le minéral pulvérisé et l'acide dans un tube en verre de Bohême, et en chauffant le tout pendant 1 ou 2 heures à la température de 200 ou 210°. L'emploi de l'acide chlorhydrique est particulièrement commode parce qu'il permet de faire, sur une même quantité de la substance, le dosage de l'acide sulfurique, de la potasse et de l'alumine.

Action de l'acide sulfurique sur l'alumine et le peroxyde de fer calcinés. L'alumine calcinée se dissout rapidement dans l'acide sulfurique étendu des 3/8 de son poids d'eau. Il faut au moins 22 parties du mélange pour 1 partie d'alumine. Le peroxyde de fer calciné se comporte d'une manière analogue.

Action de l'acide sulfurique sur le corindon. Le corindon est légèrement attaqué, à l'ébullition, par le mélange de 8 parties d'acide sulfurique et de 3 parties d'eau. En poudre fine, maintenu à la température de 210° pendant 1 heure, il se dissout entièrement. L'auteur a rouvé ainsi dans le corindon de Biella (Piémont) 1,25 % de magnésie et 3,40 % de silice.

Action de l'acide fluorhydrique sur le feldspath. D'après l'auteur, la meilleure manière d'attaquer le feldspath est d'ajouter successivement à 1 gramme du minéral, en poudre fine lévigée, 40 centimètres cubes d'eau, 7 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (à 25 % de ClH) et 3 centimètres cubes d'acide fluorhydrique, et de chauffer ensuite le mélange jusque près du point d'ébullition. Au bout de 3 minutes la dissolution est complète. On ajoute ensuite 4 centimètres cubes d'acide sulfurique, on sépare par filtration le précipité blanc qui s'est formé et on évapore pour chasser l'acide fluorhydrique.

C'est en opérant ainsi que M. Mitscherlich a trouvé de la baryte dans divers échantillons de feldspath (1).

Attaque du mica blanc, de la tourmaline et de l'amphibole aluminifère. L'amphibole des bords du Weinfeldermaar s'est dissoute en 10 minutes, à 100°, dans un mélange de 40 centimètres cubes d'eau, de 24 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et de 10 centimètres cubes d'acide fluorhydrique pour 1 gramme du minéral.

Le mica blanc d'Alabschka, près Mursinck, réduit en poudre fine,

(1) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 136.

Digitized by Google

a été attaqué complétement en un quart d'heure, à 100°, par un mélange de 20 centimètres cubes d'eau, de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et de 5 centimètres cubes d'acide fluorhydrique pour 0gr,250 de la matière à analyser.

Quant à la tourmaline (du granite d'Aschaffenbourg), il a fallu la chauffer à 100°, pendant 1 heure 3/4, avec 5 centimètres cubes d'acide fluorhydrique et 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre complétement seulement 0gr,100 du minéral.

Action de l'acide sulfurique sur le mica, la tourmaline et l'amphibole. L'amphibole et le mica sont entièrement attaqués lorsqu'on les chauffe pendant 2 heures à 200° avec 2 parties d'eau et 6 parties d'acide sulfurique. La tourmaline n'a pas été complétement décomposée dans les mêmes circonstances.

Ce procédé d'attaque et le précédent permettent de déterminer les proportions relatives de protoxyde et de sesquioxyde de fer.

Les minéraux suivants ont été décomposés, les uns complétement, les autres en laissant de faibles résidus, lorsqu'on les a chauffés à 210°, pendant 2 heures, avec 6 parties d'acide sulfurique et 2 parties d'eau : spinelle rouge de Ceylan, fer chromé, hercinite de Ronsberg, pléonaste d'Amity et autres spinelles, tantalite, fer titané, diopsite de Suède, asbeste, triphane, grenat de Meronitz (Bohême), talc, chlorite, oligoclase d'Ytterby, pétalite, dichroïte, etc.

Sur les propriétés hygroscopiques de quelques corps réduits en poudre, par **M. O. L. ERDMANN** (1).

M. Erdmann ayant fait exécuter dans son laboratoire des expériences sur la quantité d'eau que certaines poudres sont capables d'absorber dans l'air humide, publie sur ce sujet des résultats numériques dont nous citons les suivants :

L'oxyde de cuivre obtenu par la décomposition de l'azotate a absorbé :

En 24 heures	0,036 % d'eau
En 48 —	0,060
En 72 —	0,109
En 120 —	0,157

Le même oxyde faiblement calciné :

En 24 heures	0,455 %
En 120 —	1,641

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 169. 1860. N° 19.

Digitized by Google

Le chromate de plomb fortement calciné, et tel qu'on l'emploie pour les combustions :

En 24 heures	1,294 %
En 120 —	1,808

La litharge du commerce :

En 24 heures	2,66 %
En 120 —	8,15

Le peroxyde de fer précipité par l'ammoniaque et calciné :

En 24 heures	7,364 %
En 120 —	22,247

Le carbonate de baryte :

En 24 heures	1,72 %
En 120 —	3,85

L'amiante en poudre fine :

En 24 heures	0,091 %
En 288 —	0,228

La magnésie calcinée :

En 504 heures	15,824 % d'eau.

Les nombreuses expériences faites sous la direction de M. Erdmann prouvent d'ailleurs que les quantités d'eau absorbées sont extrêmement variables pour une seule et même substance.

Sur la nature du dépôt qui se forme sur le cuivre dans le procédé de Reinsch pour la recherche de l'arsenic, par **M. G. LIPPERT** (1).

Une lame de cuivre métallique plongée dans une solution d'arsenic fortement acidulée par l'acide chlorhydrique se recouvre d'un enduit gris, plus ou moins adhérent, que M. Reinsch (2) avait pris pour de l'arsenic métallique, mais dans lequel M. Fresenius a reconnu la présence du cuivre. M. Lippert a analysé ces dépôts et a trouvé que leur teneur en cuivre varie de 68,82 à 66,38 % et que par conséquent leur composition se rapproche de celle exigée par la formule Cu^5As, ($Cu = 67,88$). L'hydrogène leur fait perdre environ 7 % de leur poids et les transforme en un alliage gris de l'apparence et de la composition de la *domeykite* (Cu^6As) décrite par M. Field.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 168. 1860. N° 19.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. XXIV, p. 244.

Digitized by Google

Sur l'emploi de l'électrolyse dans la recherche de l'arsenic, par **M. C. L. BLOXAM** (1).

Dans une communication précédente (2) l'auteur avait déjà appelé l'attention sur l'électrolyse comme moyen avantageux de transformer l'acide arsénieux contenu dans une solution acidulée par l'acide sulfurique en arséniure d'hydrogène. Ce procédé, qui est préférable à celui de Marsh (en ce qu'il n'introduit dans la substance soupçonnée de contenir de l'arsenic aucun corps qui puisse rendre plus difficile son examen ultérieur par d'autres méthodes analytiques), ne comportait cependant pas, sous sa forme primitive, une application tout à fait générale. Il ne donnait aucune indication de l'arsenic quand cet élément était contenu dans la liqueur à l'état d'acide arsénique, et si le liquide renfermait du mercure, la découverte de l'arsenic devenait très-difficile.

L'auteur trouve maintenant qu'on peut écarter ces causes d'erreur, ainsi que celles qui pourraient naître de la présence de l'antimoine, en saturant le liquide par l'acide sulfhydrique avant de le soumettre à l'électrolyse. Si l'acide sulfhydrique produit un précipité, il n'est pas nécessaire de séparer celui-ci par filtration.

En terminant, M. Bloxam signale la difficulté qu'il a rencontré à se procurer de l'acide sulfurique entièrement exempt d'arsenic. Il dit aussi avoir reconnu la présence de cet élément dans plusieurs échantillons d'hydrate de potasse, et dans l'acide sulfhydrique préparé avec du sulfure de fer et l'acide sulfurique. Dans l'acide sulfhydrique préparé au moyen du sulfure d'antimoine naturel et de l'acide chlorhydrique, il n'a pas trouvé d'arsenic.

Note sur les sources d'erreur que présente l'emploi de l'acide picrique comme réactif de la potasse, par **M. CAREY LEA** (3).

Les traités d'analyse recommandent, en général, l'acide picrique comme un excellent réactif de la potasse; M. Rose ajoute même que cet acide est quelquefois plus sensible que le chlorure de platine. Cependant une source d'erreurs nombreuses dérive de son emploi. M. Carey Lea vient de démontrer en effet qu'ajouté à la solution de presque tous les sels alcalins, l'acide picrique, les picrates de soude et de ma-

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIII, p. 838. Janvier 1861.
(2) Même recueil, T. XIII, p. 12.
(3) *Chemical News*. Mars 1861, p. 180.

Digitized by Google

gnésie donnent des précipités offrant avec le picrate de potasse la plus grande ressemblance. Voici le résumé de ses expériences : Les solutions alcooliques d'acide picrique, ou aqueuses de picrate de soude, produisent un précipité dans presque toutes les solutions alcalines, que la base soit de la soude, de la potasse ou de l'ammoniaque, à moins que les liqueurs ne soient très-étendues. Les picrates d'ammoniaque et de magnésie donnent les mêmes résultats, mais à un degré moindre. L'acide picrique doit donc être rejeté comme réactif de la potasse, car il expose à trop d'erreurs; rien de plus facile. par exemple, que de confondre, par l'emploi du picrate de soude, une solution renfermant 1 % de sulfate d'ammoniaque avec une solution de potasse.

A la rigueur même, l'acide picrique serait pour la soude un réactif meilleur que pour la potasse, car, avec la première de ces bases, il donne un précipité qui, redissous par la chaleur, cristallise sous un aspect très-caractéristique, tandis qu'il est difficile de distinguer le précipité formé dans une solution ammoniacale de celui obtenu dans une liqueur potassique.

Sur la difficulté d'absorber les dernières traces d'acide carbonique renfermées dans l'air atmosphérique,

par **MM. C. W. ELIOT et FRANK H. STORER** (1).

MM. Eliot et Frank Storer rapportent que dans le cours d'expériences entreprises dans le but d'étudier si l'odeur de l'hydrogène est due à des produits carburés, ils ont failli être induits en erreur par des traces d'acide carbonique que malgré tous les soins possibles ils n'avaient pu enlever à l'air atmosphérique dont ils faisaient usage pour la combustion de l'hydrogène. Avant d'arriver à l'appareil de combustion, l'air employé, dont le volume mesurait 156,000 centimètres cubes, traversait deux éprouvettes de 27 centimètres de hauteur sur 5 de diamètre, remplies de pierre ponce imprégnée de potasse caustique et trois tubes à cinq boules renfermant une solution alcaline. Au sortir de ces appareils, le gaz était dirigé dans un tube renfermant de l'eau de chaux; celle-ci restait limpide, il est vrai, pendant toute la durée de l'opération, mais on y retrouvait le lendemain une petite quantité de carbonate de chaux cristallisé qui, dissous d'abord dans l'eau de chaux, s'était déposé par le repos, et provenait des traces d'acide carbonique qui, malgré les précautions indiquées ci-dessus, n'avaient pu être absorbées.

(1) *Chemical News*. Mars 1861, p. 178.

Digitized by Google

Dosage de l'alumine dans l'alun, dans le sulfate d'alumine, etc., par MM. E. ERLENMEYER et LEWINSTEIN (1).

Le titre acidimétrique d'un alun ne peut pas être déterminé rigoureusement à l'aide d'une liqueur d'ammoniaque ou de potasse, parce qu'il se forme toujours une certaine quantité de sous-sulfate d'alumine qui ne se décompose pas complétement, même à l'ébullition. Plus les liqueurs sont étendues, plus on approche du titre réel.

On arrive à des résultats plus satisfaisants en commençant par précipiter l'acide sulfurique et par transformer les sulfates en chlorures, à l'aide d'un léger excès de chlorure de barium. Le titrage se fait ensuite avec facilité.

Pour la plupart des autres sels d'alumine, il y a des difficultés provenant de l'excès d'acide qu'ils renferment ordinairement. On pourrait s'assurer si le sel est à excès d'acide, et même peut-être doser cet excès, en faisant bouillir la liqueur pendant quelque temps avec une quantité suffisante de phosphate ammoniaco-magnésien récemment précipité. Le sulfate neutre d'alumine $Al^2O^3,3SO^3$ se transforme en phosphate PhO^5,Al^2O^3 n'agissant pas sur les couleurs végétales, non plus que les sulfates de magnésie et d'ammoniaque qui prennent naissance en même temps.

Sur les réactions du nitro-prussiate de soude, par M. OPPENHEIM (2).

L'action qu'exerce le nitro-prussiate de soude sur les sulfures alcalins est plus énergique et plus rapide que celle des sels métalliques. Il peut, grâce à cette réaction, servir à reconnaître des quantité infinitésimales des alcalis et des terres; son action est à ce point de vue plus sensible que celle du tournesol. Pour l'employer, on prend la solution renfermant l'alcali ou la terre, on la traite par l'hydrogène sulfuré, puis on ajoute une petite quantité du réactif; il se produit alors une coloration rouge ou pourpre. On peut en opérant ainsi reconnaître en solution $\frac{1}{15000}$ de carbonate de soude et $\frac{1}{20000}$ de carbonate de chaux; le tournesol serait impuissant à déceler de si petites quantités d'une base terreuse, surtout si elle était en solution dans une eau chargée d'acide carbonique.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 254. 1860. N° 20.
(2) *Chemical News*. N° 58, p. 21. Janvier 1861.

Digitized by Google

Recherches sur la séparation par voie humide de l'or et du platine d'avec l'étain et l'antimoine. Réduction du perchlorure de fer par le platine, par **MM. A. BÉCHAMP et C. SAINTPIERRE** (1).

Le sulfate et le chlorure ferreux réduisent l'acide nitrique des nitrates et l'or du chlorure d'or; ils ne réduisent pas le bichlorure de platine. Si l'on remplace ces sels de fer par l'acétate, le platine est réduit comme l'or.

Le chlorure et l'acétate ferreux ne réduisent ni le chlorure d'antimoine, ni le bichlorure d'étain, même à l'ébullition.

On peut alors précipiter l'or dans la dissolution, qui contient eno utre l'étain, l'antimoine et le platine, par le protochlorure de fer; mais quand on essaye de doser le platine qui a été ensuite précipité par l'acétate ferreux, on s'aperçoit que, bien que tout le platine ait été précipité, son poids est toujours trop faible.

Cela tient à ce qu'en le débarrassant par l'acide chlorhydrique du peroxyde de fer précipité avec lui, une partie se redissout en vertu d'une réaction inverse

$$Pt + 2Fe^2Cl^3 = PtCl^2 + 4FeCl.$$

Ce procédé ne peut donc servir pour le dosage du platine.

Les auteurs ont vérifié ce fait à plusieurs reprises, et il résulte de leurs expériences que le platine est dissous d'autant plus difficilement qu'il est moins divisé.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les combinaisons formées par les bromures métalliques avec l'éther, par **M. J. NICKLÈS** (2).

L'éther bromo-aluminique s'obtient facilement en traitant l'éther anhydre par du brome et de la limaille d'aluminium. L'attaque se fait avec énergie; il est nécessaire de refroidir. On ne tarde pas à obtenir deux couches : l'éther cherché se trouve dans la couche inférieure.

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 757. Avril 1861.
(2) *Comptes rendus*, T. LII, p. 869. Avril 1861.

Digitized by Google

C'est le seul de ces composés qui soit entièrement volatil. En ne recueillant que les derniers produits de la distillation, on obtient un sublimé jaune très-fusible, très-déliquescent, qui devient blanc quand on l'expose sous une cloche sur l'acide sulfurique.

Les analyses tendent à donner à ce corps la formule

$$Br^3Al^2 + 2C^4H^5O$$

qui rappelle celle des éthers bromo-métalliques.

De même qu'eux il désorganise la cellulose.

L'auteur a obtenu par le même procédé un éther iodo-aluminique.

L'éther bromo-stannique est moins stable que les précédents; il cristallise par refroidissement dans son eau-mère. Il est formé d'équivalents égaux de bromure et d'éther.

Cet éther est très-soluble dans l'eau; il tournoie sur l'eau avant de se dissoudre.

Les éthers bromo-zincique et bromo-cadmique offrent peu de stabilité; leur formation se complique de celle de l'hydrocarbure de brome. Ils fument à l'air et sont solubles dans l'eau.

Le nickel, le cobalt et le cuivre sont peu attaquables par l'éther bromuré; mais le fer est vivement attaqué. Il se produit un éther bromoferrique rouge qui se décompose sous l'influence de la chaleur et qui se dissout dans l'eau.

Dans les mêmes circonstances, le mercure forme promptement deux couches. L'éther bromo-mercurique qui se trouve dans la couche inférieure se décompose assez promptement et abandonne une cristallisation de bromure de mercure d'ailleurs assez soluble dans l'éther et régénérant les deux couches avec lui.

Les eaux-mères dans lesquelles le bromure de mercure excédant s'est déposé, possèdent une composition définie qui se représente par la formule :

$$Br^2Hg + 3(C^4H^5O).$$

L'or et le palladium se dissolvent un peu dans l'éther bromuré; le liquide rouge obtenu est en majeure partie de l'hydrocarbure de brome. Le platine n'est pas altéré.

L'argent donne lentement du bromure d'argent; le plomb se change plus rapidement en bromure.

L'attaque des métaux se fait beaucoup mieux quand on projette le métal dans l'éther bromuré que lorsqu'on le plonge d'abord dans le brome et qu'on ajoute ensuite l'éther.

Digitized by Google

Sur l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque, par M. C. E. GROVES (1).

M. Groves a été souvent frappé de cette circonstance que l'action du bromure et de l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque eût été étudiée avec tant de soin, tandis qu'on a négligé presque complétement l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque (2) : il a donc entrepris l'étude de cette dernière réaction.

Du chlorure d'éthyle mélangé avec trois fois son volume d'une solution presque saturée de gaz ammoniac sec dans l'alcool, et chauffé à 100° pendant 6 ou 7 heures, a donné une grande quantité de chlorure d'éthylammonium et de petites quantités des chlorures de diéthylammonium et de tétréthylammonium.

Sur la constitution de l'essence de cajeput, par M. Maximilien SCHMIDL (3).

La préparation de l'essence de cajeput se fait dans les Indes orientales par la distillation avec de l'eau des feuilles du *Malaleuca Leucodendron*. L'essence possède ordinairement une couleur vert pâle qui est due en partie à la présence d'une petite quantité d'une matière colorante résineuse, en partie à du cuivre. Lorsqu'on la soumet à la distillation, les deux tiers environ passent entre 175° et 178° ; entre 178° et 240°, et entre 240° et 250°, on peut recueillir des fractions plus petites; mais à cette dernière température il ne reste qu'un léger résidu formé de matière charbonnée et résineuse mélangée avec du cuivre métallique.

Hydrate de cajeputène. a. Bihydrate, $C^{20}H^{18}O^2 = C^{20}H^{16},H^2O^2$. — C'est cette combinaison qui constitue la plus grande partie de l'essence de cajeput et qui passe entre 175° et 178° quand on soumet celle-ci à la distillation fractionnée. L'auteur l'envisage comme un hydrate du *cajeputène*, $C^{20}H^{16}$, hydrocarbure isomère avec l'essence de térébenthine. Cette substance ayant servi comme point de départ pour la préparation

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIII, p. 331. Janvier 1861.

(2) Cependant on lit dans le *Lehrbuch der organischen Chemie* de M. Kekulé, p. 455 : — « Lorsqu'on abandonne à elle-même pendant longtemps une solution éthérée de chlorure d'éthyle et d'ammoniaque, il se sépare de beaux cristaux de chlorhydrate d'éthylamine (Stas). » G. C. F.

(3) *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, T. XXII, pt. VI, p. 360. — En extrait, *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIV, p. 63.

Digitized by Google

de tous les autres corps dont l'étude fait le sujet de ce mémoire, nous la décrirons d'abord.

A l'état de pureté le bihydrate de cajeputène bout d'une manière constante à 175°; sa densité à 17° est de 0,903; la densité de sa vapeur est de 5,43 (la densité calculée pour la formule $C^{20}H^{18}O^2$ = 4 vol. est de 5,38). Il se mélange en toutes proportions avec l'alcool, avec l'éther, et avec l'essence de térébenthine.

L'action de l'acide sulfurique fumant, de l'acide azotique fumant ou ordinaire, du permanganate ou du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, de la potasse aqueuse ou fondue, et du sodium sur le bihydrate de cajeputène donne naissance à des produits, pour la plupart résineux, dont la nature n'a pas été nettement déterminée. Lorsqu'on fait passer la vapeur du bihydrate sur de la chaux sodée chauffée au rouge, on obtient une huile jaune, douée d'une odeur particulière et bien distincte de l'odeur du bihydrate. Une partie de cette huile, qui avait distillé entre 180° et 185°, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Carbone	79,76	Hydrogène	12,20
	80,03		12,07

Les rapports $C^{26}H^{24}O^2$ (1) exigeraient carbone 79,60; hydrogène 12,24; oxygène 8,16.

L'action de plusieurs autres agents sur le bihydrate de cajeputène donne naissance à des produits particuliers dont on trouvera la description plus loin.

b. Monohydrate, $C^{20}H^{16},HO$ ou plutôt $C^{40}H^{32},H^2O^2$. — L'auteur appelle ainsi le produit que l'on obtient en soumettant le bihydrate, ou l'essence brute de cajeput, à l'action ménagée de l'acide sulfurique concentré à la température d'ébullition de l'essence. C'est un liquide huileux qui distille entre 170° et 175°; sa densité à l'état de vapeur a été trouvée égale à 5,19 et à 5,27, ce qui indique que la molécule $C^{40}H^{32}H^2O^2$ produit 8 volumes de vapeur (densité de vapeur calculée pour 8 volumes = 5,024): comme l'auteur le fait remarquer lui-même, on peut expliquer ce résultat en admettant que la molécule $C^{40}H^{34}O^2$ se dédouble à une haute température en deux molécules (par exemple, en $C^{40}H^{32}$ et H^2O^2, ou en $C^{20}H^{16}$ et $C^{20}H^{18}O^2$, etc.), dont chacune produit 4 volumes de vapeur.

c. Hexhydrate, $C^{20}H^{22}O^6 = C^{20}H^{16},3H^2O^2$. — Il se produit par l'action

(1) Par suite d'une erreur évidente on a imprimé dans le *Journal of the Chemical Society* (*loc. cit.*) $C^{26}H^{24}O^{26}$, et on a donné en outre pour la quantité d'hydrogène calculée le chiffre 12,44 au lieu de 12,24. G. C. F.

Digitized by Google

prolongée de l'acide sulfurique étendu sur le bihydrate ou sur l'essence brute. Il forme des cristaux prismatiques groupés en étoiles, qui sont peu solubles dans l'alcool froid, bien plus solubles dans l'alcool bouillant; ils fondent à 120° et se concrètent de nouveau à 85°; à une température plus élevée ils paraissent distiller sans décomposition.

L'auteur a observé la formation de cristaux ayant la même composition dans une portion d'essence de cajeput qui avait distillé entre 216° et 230°, et qui avait été exposée pendant très-longtemps à l'action de l'air et de l'humidité. Il considère aussi comme étant probablement formés par l'hexhydrate de cajeputène des cristaux qu'il a obtenus par deux autres procédés, à savoir, en abandonnant à lui-même un mélange d'essence de cajeput avec de l'alcool et de l'acide azotique, et par l'action de l'eau ou de l'alcool sur le bihydrate de cajeputène saturé à froid par l'acide chlorhydrique.

Cajeputène, $C^{20}H^{16}$. — Il se forme, en même temps que l'isocajeputène et le paracajeputène, par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur le bihydrate de cajeputène. C'est un liquide incolore, possédant une odeur agréable de jacinthe, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'éther et dans l'essence de térébenthine, et bouillant entre 160 et 165°. Densité à 15° = 0,850; densité de vapeur trouvée, 4,717 (densité de vapeur calculée pour une condensation à 4 volumes 4,712)

Isocajeputène, $C^{20}H^{16}$. — Ce corps, isomère avec le dernier, prend naissance en même temps que celui-ci par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur le bihydrate de cajeputène, aussi bien que par l'action de l'acide sulfurique sur le même corps. C'est une huile qui bout entre 176 et 178°; elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais se mélange en toutes proportions avec l'éther et avec l'essence de térébenthine. Sa densité à 16° est de 0,857; sa densité à l'état de vapeur a été trouvée égale à 4,82 et à 4,52.

Le *paracajeputène*, $C^{40}H^{32}$, s'obtient de la même manière que les deux derniers corps. C'est un liquide visqueux, d'une couleur jaune de citron, qui montre une fluorescence prononcée. Il distille entre 310 et 316°. Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'essence de térébenthine, mais il est soluble dans l'éther. Densité de vapeur : par l'expérience, 7,96; par le calcul, 9,42.

Chlorure de cajeputène, $C^{20}H^{16}Cl^{2}$. — Lorsqu'on mélange du bihydrate de cajeputène avec de l'acide azotique très-étendu, et qu'on y fait arriver du gaz acide chlorhydrique, le chlorure de cajeputène se sépare à l'état d'une huile brune, très-fluide, que l'on purifie par la distillation sur la potasse caustique.

Digitized by Google

Bichlorhydrate de cajeputène, $C^{20}H^{16},2HCl$. — Pour obtenir ce composé on ajoute au bihydrate de cajeputène un tiers de son volume d'alcool ou d'acide chlorhydrique concentré, et on sature le mélange par de l'acide chlorhydrique gazeux. Cristallisé dans l'alcool, il forme de belles houppes de prismes radiés, qui fondent à 55° et se concrètent de nouveau à 30°. Les cristaux sont peu solubles dans l'alcool froid, très-solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Ils n'ont pas d'odeur ni de saveur. A 60° ils se décomposent, avec séparation d'acide chlorhydrique, en plusieurs produits dont l'un est le *monochlorhydrate de cajeputène*, substance qui distille à 160°.

Lorsqu'on traite le bihydrate de cajeputène, bien refroidi, par le gaz acide chlorhydrique, il se prend en une masse de cristaux, qui sont cependant tellement déliquescents qu'ils se liquéfient même quand on veut les exprimer entre du papier à — 25°, se transformant en un liquide qui perd toujours de l'acide chlorhydrique et qui est complétement décomposé par la distillation. Si l'on plonge dans l'eau ou dans l'alcool la masse cristalline aussitôt qu'elle s'est formée, il se produit, au bout de quelques jours, de beaux cristaux prismatiques qui paraissent être l'hexhydrate de cajeputène.

Bromure de cajeputène, $C^{20}H^{16},Br^{4}$. — C'est une substance cristalline que l'on obtient par l'action du brome sur l'essence de cajeput. Les cristaux ont beaucoup de ressemblance avec ceux de la cholestérine ; ils sont fusibles à 60° et se solidifient à 32° ; l'alcool bouillant et l'éther les dissolvent. On peut faire bouillir le bromure de cajeputène avec la potasse aqueuse sans qu'il soit attaqué. Soumis à la distillation, il fournit un produit qui se concrète dans le récipient.

Iodhydrate de cajeputène. — *a*. Anhydre, $C^{20}H^{16},HI$. Ce corps s'obtient sous forme de cristaux noirs, doués d'un éclat métallique, par l'action du phosphore en dissolution dans le sulfure de carbone sur une solution d'iode et d'essence de cajeput dans le même liquide. Les cristaux sont solubles dans l'alcool et dans l'éther ; l'ébullition avec la potasse ne les altère pas.

b. Hydraté, $C^{20}H^{18}IO = C^{20}H^{16},HI,HO$ (1). — C'est le produit de l'action de l'iode sur l'essence de cajeput brute ou rectifiée. Il cristallise dans l'alcool ou dans l'éther en prismes possédant une belle couleur vert jaunâtre et un éclat métallique. Les cristaux sont très-déliquescents ; ils fondent à 80° en un liquide qui ne solidifie plus par le re-

(1) Cette formule est inadmissible, à cause du nombre impair d'équivalents d'oxygène qu'elle contient. G. C. F.

Digitized by Google

froidissement. La potasse leur enlève une partie de leur iode déjà à froid; à chaud, elle en enlève la totalité.

Sur de nouvelles combinaisons d'ammoniaque, d'acide picrique et de bases métalliques, par **M. CAREY LEA** (1).

Lorsqu'on prend la solution d'un oxyde métallique dans l'ammoniaque ou les sels ammoniacaux, et qu'on traite cette solution par un picrate alcalin, on obtient des précipités formés du picrate métallique correspondant combiné avec un ou plusieurs équivalents d'ammoniaque; ces précipités sont, en général, fort beaux, légèrement solubles dans l'eau-mère et les solutions ammoniacales, presque insolubles dans l'eau qui les décompose, surtout par l'action de la chaleur. Les sels examinés par M. Carey Lea sont les suivants :

Ammonio-picrate d'argent. $C^{12}H^2(AzO^4)^3O,AgO + 2AzH^3$. — Ce sel s'obtient en ajoutant au nitrate d'argent un excès d'ammoniaque, et précipitant par le picrate d'ammoniaque; il forme un précipité jaune clair, d'un aspect très-cristallin.

Ammonio-picrate de cuivre. $C^{12}H^2(AzO^4)^3O,CuO + 2AzH^3$. — Obtenu dans les mêmes conditions que le sel d'argent, puis lavé au carbonate d'ammoniaque et à l'ammoniaque étendue, il forme un beau précipité jaune verdâtre, en fines aiguilles.

Ammonio-picrate de cobalt. $C^{12}H^2(AzO^4)^3O,CoO + 2AzH^3$. — Préparé comme les sels précédents, il forme un précipité d'un vert jaunâtre et d'une très-grande instabilité.

Ammonio-picrate de zinc. — Ce sel, qui se présente sous la forme de belles aiguilles entrelacées d'un jaune d'or, n'a pu être obtenu à l'état de pureté absolue; sa formule est probablement la suivante :

$$2[C^{12}H^2(AzO^4)^3O,ZnO] + 3AzH^3.$$

Ammonio-picrate de cadmium. $2[C^{12}H^2(AzO^4)^3O,CdO] + 3AzH^3$. — Il ressemble beaucoup au sel de zinc; sa coloration est un peu plus pâle.

Ammonio-picrate de chrome. — L'analyse de ce sel n'a conduit à aucune formule satisfaisante. Il se décompose avec une extrême facilité. Il se présente en aiguilles d'un vert magnifique à reflets métalliques.

Ammonio-picrate de manganèse. — La préparation du sel de manganèse à l'état de pureté est à peu près impossible; en opérant à froid, on obtient des aiguilles satinées, brillantes, mélangées de protoxyde de

(1) *Chemical News.* Mars 1861, p. 195, et avril, p. 208.

Digitized by Google

manganèse; à chaud, on n'obtient pas de précipité, mais des grains cristallins qui, au contact de l'air, se colorent rapidement en brun.

Ammonio-picrate de fer. — En ajoutant du sel ammoniac, de l'ammoniaque en excès et du picrate d'ammoniaque à une solution de protosulfate de fer, on obtient un précipité vert foncé qui paraît être un ammonio-picrate de fer, mais qui n'a pu être analysé.

Sur la présence de l'arsenic et de l'antimoine dans les sources et le lit des fleuves et des rivières, par **M. DUGALD CAMPBELL** (1).

L'auteur, en soumettant à l'analyse l'eau d'un certain nombre de sources et le sable formant le lit de plusieurs fleuves et rivières, y a rencontré de l'arsenic fréquemment accompagné d'antimoine. Son procédé consiste à soumettre la matière plusieurs fois de suite à l'action de l'acide chlorhydrique à chaud, et à examiner le produit de la distillation. Il a remarqué que l'arsenic et l'antimoine se retrouvaient dans les liquides fournis par la deuxième et la troisième distillation en plus grande quantité que dans celui fourni par le premier traitement.

Nitronaphtaline, naphtylamine et ses dérivés colorés, par **M. E. ROUSSIN** (2).

L'auteur s'est occupé d'abord de produire facilement et à bon marché la nitronaphtaline et la naphtylamine.

Préparation de la nitronaphtaline. On introduit dans un ballon de 8 litres 1 kilogramme de naphtaline avec 6 kilogrammes d'acide nitrique du commerce, et l'on dispose l'appareil au-dessus d'un bain d'eau bouillante. La naphtaline fond d'abord et surnage; on agite de temps en temps. Bientôt des vapeurs rutilantes se dégagent, et peu à peu la couche huileuse gagne le fond.

On décante alors l'acide et on verse l'huile dans une terrine, où elle se fige; on la divise par l'agitation au moment où elle se solidifie et on la lave.

Pour la purifier, on la fait fondre et on la comprime fortement après refroidissement. La nitronaphtaline fondue filtre au papier aussi rapidement que l'eau.

Les pains de nitronaphtaline solide sont rougeâtres quand on les voit en masse, mais la poudre est d'un beau jaune. Si la compression a été suffisamment énergique pour chasser une huile rouge qui imprègne la masse, la nitronaphtaline est très-pure.

(1) *Chemical News.* Avril 1861, p. 212.

(2) *Comptes rendus*, T. LII, p. 796. Avril 1861.

Digitized by Google

Les eaux-mères acides renferment entre autres produits de la binitronaphtaline blanche qui cristallise souvent par le refroidissement.

Préparation de la naphtylamine. On introduit dans un ballon 6 parties d'acide chlorhydrique, 1 partie de nitronaphtaline, et on ajoute à ce mélange une quantité de grenaille d'étain telle qu'elle atteigne la surface du mélange. On porte l'appareil au bain-marie et on agite de temps en temps. Au bout de quelques instants une réaction énergique se déclare; la nitronaphtaline disparaît et la liqueur devient limpide, quoique colorée en brun.

On décante le liquide dans une terrine en grès contenant un mélange de 2 litres d'acide chlorhydrique et de 1 litre d'eau, où bientôt cristallise le chlorhydrate de naphtylamine. Les cristaux sont recueillis, égouttés et comprimés. Ce sel, desséché complétement, est dissous dans l'eau bouillante; la dissolution est traitée par du sulfure de sodium pour précipiter l'étain et filtrée sur du papier mouillé qui retient une matière goudronneuse. Le chlorhydrate cristallise par refroidissement; il se sublime facilement, et il est alors très-léger et très-blanc.

Si l'on mélange deux solutions limpides et incolores, l'une de chlorhydrate de naphtylamine, l'autre d'azotite de potasse, il se produit un précipité d'un beau rouge insoluble dans l'eau. L'immersion successive de la laine et de la soie dans ces liquides suffit pour les teindre; la couleur obtenue est très-fixe (1).

(1) Dans une lettre adressée à M. Chevreul et publiée dans les *Comptes rendus*, T. LII, p. 860, M. E. Kopp fait remarquer que la production d'une matière colorante rouge par l'action du nitrite de potasse sur un sel de naphtylamine est un fait déjà connu. Le corps qui se forme est la nitrosonaphtyline dont la formule est $C^{20}H^{8}Az^{2}O^{2}$ et dont la formation et les propriétés ont été parfaitement étudiées par M. Perkin (*Quarterly Journal of the Chemical Society*. Avril 1856.)

M. Kopp a attiré lui-même l'attention sur ce composé dans un mémoire publié récemment sur le rouge d'aniline (page 23).

Enfin Gerhardt cite le travail de M. Perkin dans son *Traité de Chimie*, T. IV, addition au T. III, p. 1025.

M. Roussin a reconnu lui-même la justesse de cette réclamation.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALE.

Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène (Suite), par **M. C. F. SCHOENBEIN** (1).

Action de l'oxygène sur l'acide pyrogallique. L'oxygène inactif n'agit pas sur l'acide pyrogallique sec. L'oxygène actif négatif ou ozone, au contraire, oxyde très-rapidement l'acide pyrogallique lorsqu'il est en dissolution ou même à l'état sec.

Une bande de papier à filtrer humectée avec une solution concentrée d'acide pyrogallique, prend immédiatement une coloration violette lorsqu'on l'introduit dans un ballon renfermant de l'air ozonisé. Après quelque temps de séjour dans le ballon, la coloration disparaît et le papier est fortement acide; après un temps encore plus long, cette acidité elle-même disparaît.

Un courant d'air ozonisé, passant à travers une solution d'acide pyrogallique, la colore aussitôt en jaune, puis en brun; ensuite il y a décoloration et la liqueur est devenue fortement acide. Si le passage de l'air ozonisé continue encore, la liqueur cesse de rougir le papier de tournesol. En même temps l'ozone est détruit.

Les mêmes phénomènes se produisent avec l'acide pyrogallique sec. Dans l'air ozonisé ce dernier se colore en tombant en déliquescence; la liqueur devient incolore et acide, puis finit par disparaître. On n'a pas encore pu s'assurer de la nature de l'acide qui se produit. Peut-être est-ce de l'acide oxalique.

L'oxygène négatif, à l'état de combinaison, agit de la même manière sur l'acide pyrogallique : la réduction des sels d'argent et d'or, du permanganate de potasse, de l'acide chromique, etc., par cet acide est bien connue.

L'oxygène actif positif, tel qu'il est contenu, par exemple, dans l'eau oxygénée, n'exerce pas d'action sur l'acide pyrogallique, qui se dissout simplement dans l'eau oxygénée sans s'altérer. Il en est de même de l'oxygène positif dissous dans l'essence de térébenthine.

Si l'oxygène ordinaire laisse l'acide pyrogallique sans altération aucune, lorsque ce dernier est sec, il n'en est pas de même lorsque l'a-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 1. 1860. N° 17. — *Sitzungsberichte der K. Bayerischen Academie der Wissenschaften zu München.*

Digitized by Google

cide pyrogallique est humide ou en solution. Les idées théoriques de M. Schönbein l'ont conduit à supposer que dans cette oxydation il devait se produire, à la faveur de l'humidité, un phénomène analogue à celui qui accompagne l'oxydation lente du phosphore, et que, dans ce cas, l'acide pyrogallique s'emparant de l'oxygène négatif, de l'oxygène positif devait être mis en liberté pour former avec l'eau de l'eau oxygénée. C'est en effet ce qui a lieu. Il est possible de démontrer la formation de l'eau oxygénée à l'aide de la solution d'indigo et du sulfate de protoxyde de fer. On sait que le mélange de ces réactifs est décoloré sous l'influence de l'eau oxygénée. Il faut avoir soin d'ajouter une petite quantité d'acide sulfurique à la solution brunie d'acide pyrogallique, pour empêcher la production d'un sel de fer bleu noirâtre qui masquerait la décoloration de l'indigo.

La solution brunie d'acide pyrogallique perd son action oxydante sur l'indigo lorsqu'on l'agite avec de la mousse de platine, avec du peroxyde de plomb, etc., ce qui achève de prouver que c'est bien de l'eau oxygénée qui s'était produite dans l'oxydation de l'acide pyrogallique.

On sait que l'oxydation de l'acide pyrogallique est beaucoup plus rapide en présence des alcalis; cette oxydation plus rapide est aussi accompagnée de la production d'une quantité plus considérable d'eau oxygénée. En effet, si l'on introduit dans un grand flacon 50 centimètres cubes environ d'une solution d'acide pyrogallique renfermant 1 % d'acide, avec 1 gramme environ de soude caustique concentrée, et si l'on agite le mélange jusqu'à ce qu'il n'absorbe plus d'oxygène, puis que l'on ajoute assez d'acide azotique étendu pour rendre à la liqueur sa transparence, on peut réaliser avec le liquide ainsi obtenu les réactions suivantes, qui prouvent la présence du peroxyde d'hydrogène :

Mis en contact avec la mousse de platine, il laisse dégager de l'oxygène ordinaire.

Il réduit les peroxydes de plomb, de manganèse, de nickel, de cobalt, etc., avec formation de nitrate et dégagement d'oxygène ordinaire.

Il décolore la solution de permanganate de potasse, avec un vif dégagement d'oxygène neutre.

Avec la solution d'acide chromique, il forme de l'azotate de chrome, toujours avec dégagement d'oxygène neutre.

Un volume de la liqueur additionné de quelques gouttes d'acide chromique et agité avec deux volumes d'éther, colore l'éther en bleu.

Si la liqueur ne renferme pas beaucoup d'acide azotique libre, elle

Digitized by Google

bleuit l'empois d'amidon ioduré, lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution étendue de sulfate ferreux.

Elle réduit l'hypochlorite de soude en chlorure de sodium, avec dégagement d'oxygène.

Parfaitement neutre, elle décolore les ferrates alcalins en précipitant du peroxyde de fer; elle décolore les manganates alcalins en précipitant de l'oxyde de manganèse; elle précipite du bleu de Prusse d'un mélange de ferricyanure de potassium et d'un sel ferrique. Ces diverses réactions sont toutes accompagnées d'un dégagement d'oxygène ordinaire.

L'action de l'oxygène sur l'acide tannique e sur l'acide gallique est tout à fait analogue à celle du même corps sur l'acide pyrogallique. Il est inutile de reproduire ici en détail la série des expériences démontrant que l'oxygène actif positif est sans action sur ces acides; que l'oxygène actif négatif les brûle entièrement en les transformant d'abord en acide oxalique, et que l'oxygène ordinaire n'exerce d'action sur eux qu'en présence de l'humidité et les oxyde alors en produisant une certaine quantité de peroxyde d'hydrogène. L'acide cachoutannique se comporte de même vis-à-vis de l'oxygène, et il est probable que tous les acides tanniques sont dans le même cas.

L'indigo blanc en solution aqueuse et alcaline présente les mêmes phénomènes à un degré plus prononcé encore, et fournit lorsqu'on l'agite avec de l'air ordinaire une liqueur qui, filtrée et acidulée avec l'acide azotique ou l'acide sulfurique, laisse dégager de l'oxygène lorsqu'on la met en contact avec la mousse de platine, avec le permanganate de potasse, avec les peroxydes de plomb, de manganèse, etc., et se comporte tout à fait comme une solution de peroxyde d'hydrogène.

L'eau oxygénée n'agit pas sur la solution alcaline d'indigo blanc plus rapidement que l'oxygène ordinaire. Au contraire le permanganate de potasse, les peroxydes de plomb, de cobalt, de nickel, etc., les ferrates alcalins, les hypochlorites, bleuissent immédiatement l'indigo blanc et sont eux-mêmes réduits.

Berzelius regardait l'indigo bleu comme une espèce d'eau oxygénée. M. Schönbein se rallie à l'opinion de Berzelius, qui lui paraît de beaucoup préférable à celle de Döbereiner, généralement admise aujourd'hui, depuis les analyses de M. Dumas, et d'après laquelle l'indigo blanc serait un hydrure de l'indigo bleu.

Toutefois, M. Schönbein envisage l'indigo bleu, de même que la résine de gaïac bleuie, comme un ozonide organique, c'est-à-dire comme une combinaison organique renfermant une partie de son oxygène

Digitized by Google

à l'état d'oxygène actif négatif, et non comme un antozonide analogue à l'eau oxygénée.

Sur la composition des acides aqueux dont le point d'ébullition est constant, par **M. H. E. ROSCOE** (1).

On admet généralement qu'un liquide bouillant à une température constante sans éprouver d'altération dans sa composition, est une combinaison chimique. Lorsqu'un mélange de plusieurs liquides entre en ébullition, la vapeur offre, en général, une composition différente de celle du liquide restant; toutefois on conçoit qu'il peut arriver un moment où la vapeur et le liquide renferment dans les mêmes proportions les éléments du mélange, et alors on aura un point d'ébullition constant avec une composition constante aussi, sans pour cela qu'on ait affaire à une véritable combinaison en proportions définies. Mais dans ce cas, en faisant graduellement varier la condition physique de l'expérience, comme par exemple la pression, on obtiendra des liquides dont la composition variera aussi par degrés, sans obéir aux rapports atomiques qui caractérisent les combinaisons.

Guidé par ces considérations, M. Roscoe a repris l'étude des hydrates d'acides, et ses expériences prouvent que ce que l'on regardait comme des combinaisons définies n'était en réalité que des mélanges.

Ainsi l'acide azotique plus ou moins concentré soumis à l'ébullition sous la pression ordinaire se transforme en un liquide bouillant à 125°5 (à 0^m735) et renfermant 68 % d'acide $AzHO^6$. Sa densité est 1,414 à 15°. On avait regardé ce liquide comme un hydrate défini, ui attribuant tantôt la formule $AzHO^6 + 3HO$, tantôt la formule $AzHO^6 + 4HO$. L'analyse du liquide ne s'accorde bien ni avec l'une ni avec l'autre de ces formules. En faisant varier la pression, soit à l'aide d'une machine pneumatique, soit au moyen d'un petit appareil pouvant produire un dégagement et une accumulation d'acide carbonique dans un vase clos en communication avec l'appareil distillatoire, M. Roscoe a trouvé que la composition du liquide restant dans la cornue varie avec la pression et que la teneur en acide monohydraté augmente de 6,65 à 6,88 p. % lorsque la pression monte de 50^{mm} à $1^m,260$ de mercure environ.

D'autres expériences qui consistaient à faire passer un courant d'air sec dans de l'acide azotique à divers degrés de concentration et à diverses températures, ont montré que pour chaque degré de concen-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 203. Novembre 1860.

Digitized by Google

tration il existe une température à laquelle l'eau et l'acide azotique s'évaporent dans les même proportions dans lesquelles ils sont contenus dans le mélange. Cette température est de 100° pour l'acide à 66,2 % de $AzHO^6$, et de 13° pour l'acide à 64,0 %.

Les résultats relatifs aux acides sulfurique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique, ont conduit de même l'auteur à rejeter l'existence d'hydrates définis de ces acides.

Action du bioxyde d'azote sur le brome, par **M. H. LANDOLT** (1).

Si l'on fait passer un courant de bioxyde d'azote sec dans du brome refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant, on reconnaît que le brome augmente considérablement de volume et se colore en même temps en brun-noir foncé. Le liquide obtenu est très-volatil; il bout à — 2°; l'eau le décompose rapidement et donne une solution incolore renfermant de l'acide bromhydrique et de l'acide azotique, l'acide azoteux formé se décomposant en acide azotique et bioxyde d'azote. L'analyse aussi bien que la synthèse de ce corps s'accordent pour lui assigner la formule AzO^2Br. Il constitue *l'acide bromazoteux* analogue à l'acide chlorazoteux de Gay-Lussac. 1 équivalent de brome absorbe 1 équivalent de bioxyde d'azote à toutes les températures inférieures à — 4°. Au-dessus la quantité de gaz absorbée est variable.

L'acide bromazoteux se décompose par l'ébullition; ses vapeurs renferment plus de bioxyde d'azote qu'il n'en contient lui-même à l'état liquide. La quantité de brome augmente à mesure que la température s'élève. L'analyse des vapeurs comparée à leur densité a démontré qu'elles étaient formées d'un mélange d'acide bromazoteux non décomposé et de bioxyde d'azote.

Lorsqu'on atteint la température de 30° environ, le résidu forme un liquide brun-noir bouillant entre 30 et 50°, et renfermant AzO^2Br^2; on peut le désigner par le nom d'*acide bromohypoazotique*. Quand la température s'élève encore, ce liquide lui-même se décompose, et l'on obtient entre 50 et 53° un produit qui contient 3 équivalents de brome pour 1 de bioxyde d'azote. Le même liquide, qui peut être appelé *acide bromazotique*, se condense dans un récipient non refroidi lorsqu'on distille les parties bouillant entre 40 et 55°, du produit de l'action du bioxyde d'azote sur le brome à 5 ou 10°. Ce corps constitue un liquide brun-rouge d'une densité de 2,628 à 22°,8. L'eau le décom-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 177. [Nouv. sér., T. XL.] Novembre 1860.

Digitized by Google

pose avec décoloration complète et en formant 3HBr et AzO^5. L'oxyde d'argent le transforme en acide hypoazotique et oxygène avec production de bromure d'argent. L'alliage d'antimoine et de sodium pulvérisé s'enflamme dans sa vapeur. L'éther ne le décompose pas, et l'alcool absolu n'agit qu'avec une extrême lenteur.

On pourrait éprouver quelques doutes sur l'existence de l'acide bromohypoazotique et de l'acide bromazotique comme composés définis, et on pourrait les envisager comme des mélanges de brome et d'acide bromazoteux. Cependant l'auteur fait remarquer que les points d'ébullition de l'acide bromazoteux et du brome étant très-éloignés, ces deux corps devraient être très-faciles à séparer par distillation, en admettant qu'on n'eût affaire qu'à des mélanges.

Les combinaisons de brome et de bioxyde d'azote paraissent se produire aussi lorsqu'on distille du bromure de potassium avec de l'acide azotique concentré.

Note sur l'hydrogène phosphoré, par M. H. LANDOLT (1).

On sait que M. Graham avait fait depuis longtemps (2) la remarque que l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable devient spontanément inflammable par le contact d'une très-petite quantité d'acide azoteux.

On peut démontrer cette propriété d'une manière très-élégante par l'expérience suivante :

L'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, préparé en chauffant du phosphore avec une solution concentrée de potasse additionnée du double de son volume d'alcool, est dirigé à travers une couche d'acide azotique contenue dans une capsule. Si l'acide possède une densité de 1,34 environ, et s'il a été dépouillé d'acide hypoazotique par l'ébullition, l'hydrogène phosphoré le traverse sans que les bulles s'enflamment au contact de l'air. Mais pour peu que l'on ajoute à l'acide azotique quelques gouttes d'acide fumant, chaque bulle s'enflamme instantanément. En ajoutant trop d'acide fumant, on fait cesser le phénomène, l'hydrogène phosphoré étant décomposé au sein de la liqueur. L'eau additionnée d'acide hypoazotique ne rend pas l'inflammabilité spontanée à l'hydrogène phosphoré,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 193. [Nouv. sér., T. XL.] Novembre 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XIII, p. 141.

Digitized by Google

pas plus que le chlore ou le brome introduit en petite quantité, soit dans l'eau, soit dans l'acide azotique.

Action de l'hydrogène phosphoré sur les sels des métaux alcalins et terreux, par **M. A. WINCKLER** (1).

M. Winkler, ayant examiné l'action de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable sur un grand nombre de solutions alcalines et terreuses, a constaté que ce gaz est absorbé par ces solutions et se transforme tantôt en acide phosphorique, tantôt en acide hypophosphoreux, tantôt en un mélange des deux acides. L'acide hypophosphoreux prend naissance surtout en présence des sels alcalins, et l'acide phosphorique en présence des sels terreux. L'état de concentration plus ou moins grande des liqueurs influe sur les résultats.

La nature de l'acide formé est facile à reconnaître à l'aide du molybdate d'ammoniaque additionné d'acide chlorhydrique, qui produit dans les solutions phosphoriques, comme on sait, un précipité ou une coloration jaune, et dans les solutions hypophosphoreuses une coloration bleue.

L'auteur pense que l'oxydation de l'hydrogène phosphoré se produit aux dépens de l'eau. Il cite à l'appui de son opinion ce fait qu'en faisant agir l'hydrogène phosphoré sur l'hyposulfite de soude et sur le sulfure de potassium, il a observé un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Il paraît pourtant plus probable que, dans la majeure partie des cas, c'est simplement l'oxygène de l'air qui est intervenu; car il est difficile d'admettre que l'eau soit décomposée dans ces circonstances en présence de sels neutres. Dans tous les cas on aurait dû constater un dégagement d'hydrogène.

Action de l'aluminium sur les métaux sulfurés, par **M. Ch. TISSIER** (2).

Si l'on introduit dans de l'aluminium fondu une certaine quantité de sulfure d'argent, on voit le soufre se dégager et venir brûler à la surface. Il se forme un alliage d'argent, mais tout le soufre n'a pas été éliminé; car si l'on introduit dans l'eau les scories provenant de cette fonte, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et la liqueur se trouve bientôt chargée d'alumine. L'auteur ayant à sa disposition du nickel contenant des traces de soufre, s'en est servi pour faire un alliage avec

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 443. 1860. N° 11.
(2) *Comptes rendus*, T. LII, p. 931. Mai 1861.

Digitized by Google

l'aluminium : les scories ont présenté avec l'eau la même réaction; de sorte que, suivant lui, l'alliage d'un métal avec une petite quantité d'aluminium constitue un moyen prompt et facile pour reconnaître si ce métal contient du soufre.

L'aluminium ne réagit pas sur les sulfures appartenant à des métaux qui possèdent une grande affinité pour le soufre et qui en renferment la proportion nécessaire pour constituer un corps défini et indécomposable par la chaleur, comme les sulfures de fer, de zinc, de cuivre.

Sur l'azoture hyponiobique, par **M. H. ROSE** (1).

L'acide hyponiobique est transformé en azoture hyponiobique par l'ammoniaque au rouge blanc; toutefois, la transformation n'est pas complète, ainsi qu'on a pu en juger par la quantité d'eau produite dans l'opération. L'azoture obtenu est d'un noir foncé. Il conduit l'électricité et s'oxyde avec incandescence lorsqu'on le chauffe à l'air.

Le cyanogène décompose l'acide hyponiobique au rouge, et le transforme en une poudre noire renfermant une molécule de cyanure hyponiobique NbCy et une molécule d'azoture hyponiobique Nb^4Az^3. Cette combinaison brûle lentement et difficilement lorsqu'on la chauffe à l'air, à moins qu'elle ne soit encore mélangée d'acide hyponiobique.

Lorsqu'un courant de gaz ammoniac sec est dirigé sur du chlorure hyponiobique, il y a combinaison avec dégagement de chaleur. En chauffant le produit, qui est jaune, on le voit noircir : il se forme de l'azoture hyponiobique noir, et en même temps du chlorhydrate d'ammoniaque que l'on peut enlever par l'eau. L'azoture ainsi préparé brûle quand on le chauffe à l'air. Il conduit l'électricité. Il dégage de l'ammoniaque lorsqu'on le fond avec de la potasse. L'acide azotique et l'eau régale sont sans action sur lui, même à chaud; il est attaqué à froid par un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 426. 1860. N° 11.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

De la reproduction des sulfures métalliques naturels,
par **MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST** (1).

Dans ce premier travail, qui doit être suivi de plusieurs autres sur le même sujet, les auteurs se contentent de donner quelques détails relatifs au zinc sulfuré et à la greenockite.

On prépare le zinc sulfuré en fondant ensemble des parties égales de sulfate de zinc, de fluorure de calcium et de sulfure de barium. Il en résulte une gangue fusible dans laquelle on trouve implantés ou disposés en géodes de très-beaux cristaux de zinc sulfuré que les auteurs ont analysés.

Les cristaux se présentent sous la forme d'un double prisme hexagonal régulier avec les angles de 150° du prisme à douze faces correspondant à cette forme; la base fait avec chacune de ces faces un angle de 90°; c'est précisément la forme du cadmium sulfuré naturel; c'est aussi celle que M. Friedel vient de trouver dans un échantillon de blende hexagonale appartenant à l'École des mines.

La blende hexagonale se produit aussi par une sorte de sublimation, quand on fait passer un courant d'hydrogène très-lent dans un tube de porcelaine contenant du sulfure de zinc placé dans des nacelles et chauffé au rouge vif; il ne se forme aucune trace d'acide sulfhydrique dans ces circonstances; mais voici ce qui se passe : Le sulfure de zinc est réduit au rouge vif par l'hydrogène, il en résulte du zinc et de l'acide sulfhydrique. Quand le mélange arrive lentement dans les parties du tube où la chaleur est moindre, une réaction inverse et totale a lieu : le zinc s'empare du soufre pour former de la blende hexagonale et l'hydrogène redevient libre ; celui-ci n'est point fixé : il sert d'agent minéralisateur, et il se dégage autant d'hydrogène qu'il en entre dans l'appareil. Par suite, le zinc sulfuré de la nature a pu être produit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le zinc.

Il n'y a donc pas eu volatilisation de la blende ; les auteurs ont constaté du reste qu'en chauffant du sulfure de zinc dans de l'hydrogène sulfuré à une très-haute température, il n'y avait pas trace de sublimation dans le tube de porcelaine où se faisait l'expérience.

Tout ce qui précède s'applique au cadmium sulfuré, que l'on obtient

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 920. Mai 1861.

Digitized by Google

par ces méthodes avec la composition et la forme cristalline du produit naturel connu sous le nom de *greenockite*.

Sur le dimorphisme du sulfure de zinc, par **M. C. FRIEDEL** (1).

Un échantillon trouvé dans une mine d'argent près d'Oruro en Bolivie, contient, engagés dans un antimoniosulfure de plomb argentifère, quelques cristaux et une masse compacte ayant les caractères suivants :

Couleur brun noir, éclat vitreux; poussière d'un brun clair; densité, 3,98; dureté, 3,5 à 4. Elle donne un sublimé de soufre lorsqu'on la chauffe dans un tube. Au chalumeau, sur le charbon, elle s'entoure d'une auréole jaune à chaud, blanche à froid, prenant une belle couleur verte, après avoir été humectée avec une solution d'azotate de cobalt; il reste sur le charbon une scorie noire attirable à l'aimant et donnant avec le borax les colorations caractéristiques du fer. En poudre fine, elle se dissout entièrement à chaud dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'acide sulfhydrique. Ce sont là les caractères de la blende. Toutefois ce corps n'en a pas la forme cristalline. En effet les cristaux sont formés d'une double pyramide hexagonale portant quelquefois les faces du prisme hexagonal. Ces faces sont striées parallèlement à la base. La mesure de l'angle qu'elles font entre elles est difficile à exécuter; cependant la moyenne de plusieurs déterminations a donné pour l'angle de deux faces adjacentes de la pyramide 129° environ. Cet angle se rapproche beaucoup de celui (127°,45′) de l'une des pyramides de la greenockite.

Il existe quatre clivages assez faciles, parallèles à la base et aux faces du prisme hexagonal; l'action sur la lumière polarisée est énergique.

Ces déterminations montrent que ce corps est un sulfure de zinc isomorphe avec la greenockite, constituant par conséquent avec la blende un nouvel exemple de dimorphisme.

Cette supposition a été mise hors de doute par les résultats de l'analyse que voici :

Soufre	32,6
Zinc	55,6
Fer	8,0
Plomb	2,7
Antimoine	0,2
Cuivre	traces.
	99,1

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 983. Mai 1861.

Digitized by Google

Le plomb et l'antimoine proviennent du mélange d'une petite portion de la gangue. Il y a un léger excès de soufre qui prouve qu'une partie du fer s'y rencontre à l'état de pyrite, ce qu'on peut aussi reconnaître à la loupe.

L'auteur propose pour ce nouveau minéral le nom de *wurtzite*.

Sur la production de quelques oxydes cristallisés, par M. H. DEBRAY (1).

On prépare un certain nombre d'oxydes cristallisés en calcinant à une haute température, dans un creuset de platine, un mélange de sulfate de ces oxydes et de sulfates alcalins.

Les oxydes mis alors en liberté à une température très-élevée dans le sulfate de potasse ou de soude peuvent y cristalliser. L'auteur avait obtenu antérieurement par ce procédé la glucine en prismes hexagonaux. Il a préparé dans ces temps derniers la magnésie (périclase) et l'oxyde de nickel. Avec le sulfate de manganèse mélangé de sulfate de potasse, on obtient des cristaux assez volumineux d'oxyde rouge Mn^3O^4 dont on n'a pu déterminer les angles avec exactitude.

Si l'on calcine du phosphate d'alumine, de fer ou d'urane avec trois ou quatre fois son poids de sulfate de potasse ou mieux de soude, on obtient du phosphate tribasique alcalin mélangé au sulfate en excès et l'oxyde des phosphates en cristaux très-nets. L'auteur espère que cette réaction fournira un mode d'analyse assez précis, au moins en ce qui concerne le phosphate d'alumine.

Recherches sur les quantités d'acide carbonique que la silice chasse, à haute température, des carbonates alcalins, et conséquences relatives au poids atomique de la silice, par M. Th. SCHEERER (2).

M. Scheerer ayant voulu comparer les quantités de silice contenues dans certaines roches, avait pensé pouvoir déduire ces quantités du poids d'acide carbonique dégagé pendant la fusion de ces roches avec des carbonates alcalins. On avait généralement admis, en effet, que la silice éliminait dans ces circonstances une quantité d'acide carbonique renfermant autant d'oxygène qu'elle, avec formation d'un silicate $3RO,2SiO^3$ ($= RO,SiO^2$).

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 985. Mai 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 129. [Nouv. sér., T. XL.] Novembre 1860.

Digitized by Google

Des essais préalables ont montré à M. Scheerer que le rapport du poids de l'acide carbonique mis en liberté à celui de la silice varie avec la température, avec la durée de la fusion (c'est souvent après une heure seulement que la masse fondue prend un poids invariable) et avec la proportion de carbonate alcalin employée.

Ayant soumis le carbonate de soude à des températures croissantes, il a reconnu que le poids de ce sel n'est pas le même à toutes les températures. Chauffé préalablement au rouge sombre, il perd encore 5 millièmes lorsqu'on le porte au rouge, et 1,3 centièmes si l'on va jusqu'à la température que l'auteur nomme *jaune*. Si après avoir laissé refroidir la masse, on la chauffe de nouveau à une température inférieure, on retrouve les mêmes poids que dans une première expérience. M. Scheerer admet que cette perte est due à une certaine quantité d'acide carbonique qui se sépare de la soude à une haute température et qui s'y combine de nouveau lorsque la fusion a lieu à une température inférieure. Il en conclut, d'une manière un peu hasardée, ce nous semble, que l'*équivalent* de l'acide carbonique par rapport à la soude est variable avec la température.

Quant à l'action de la silice sur le carbonate de soude, il a trouvé qu'une molécule de silice est susceptible de se combiner au maximum avec trois molécules de soude. Ce maximum n'est atteint que lorsqu'on fond ensemble à la température *jaune* 50 molécules de carbonate de soude pour 1 de silice.

Lorsqu'on fond un mélange de 1 molécule de silice et de 3 molécules de carbonate de soude, on obtient un silicate $2NaO,SiO^3$; un tiers du carbonate de soude résiste à la décomposition.

Le silicate renfermant le plus de silice possible en contient deux fois plus que le premier. Sa formule est $3NaO,2SiO^3$. Il se produit lorsqu'on chauffe ensemble 1 équivalent de silice et 6,3 équivalents de carbonate de soude, à la température la moins élevée possible, juste assez longtemps pour que, reprise par l'eau, toute la masse se dissolve sans laisser un résidu de silice.

En fondant ensemble 2 équivalents de silice avec une quantité de carbonate de soude qui ne dépasse pas 3 équivalents, on peut toujours chasser tout l'acide carbonique en élevant assez la température. La même chose n'a plus lieu dès qu'on dépasse 3 équivalents de carbonate de soude; la quantité d'acide carbonique éliminée croît alors avec le rapport du carbonate de soude à la silice, d'une manière régulière que l'auteur exprime par une formule.

Le carbonate de potasse se comporte d'une manière analogue. Le

Digitized by Google

silicate renfermant le maximum de potasse paraît être $2KO,SiO^3$; et celui renfermant le minimum de potasse KO,SiO^3.

Après quelques considérations sur un phénomène de rochage qu'il a constaté, après M. H. Rose, au moment de la solidification des carbonates alcalins fondus avec de la silice, l'auteur termine en faisant remarquer que la composition des silicates alcalins dont il a reconnu l'existence dans le cours de son travail rend probable pour la silice la formule SiO^3.

Sur un fer oligiste de l'époque dévonienne et sur une matière organique qu'il contient, par **M. PHIPSON** (1).

Cet oxyde de fer, à structure oolithique, appartient au terrain dévonien de la Belgique et est par conséquent antérieur à la houille.

Il renferme plus de 4 % de crénate d'ammoniaque; il contient en outre des traces d'acide phosphorique, de sorte qu'il a été formé comme les ocres modernes et qu'il doit probablement sa structure aux œufs d'insectes aquatiques qu'il a incrustés.

CHIMIE ORGANIQUE.

Formules générales des composés organiques,
par **M. COLLINET** (2).

L'expression générale C^nH^n est connue depuis longtemps, et son introduction dans la langue écrite de la chimie est due à M. Dumas. De cette expression dérive cette autre $C^nH^{n\pm m}$; à elles deux, elles embrassent plus de la moitié des matières organiques dont la formule est connue. Le reste ou à peu près rentre dans une seconde formule qui n'est qu'une modification de la précédente.

Tous les corps organiques connus, y compris les éthers composés à acides organiques, les sels (à base et acide organiques seulement), les corps dérivés par substitution du cyanogène et du groupe AzO^4, en-

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 975. Mai 1861.
(2) *Comptes rendus*, T. LII, p. 542. Mars 1861.

Digitized by Google

semble 1,700 corps environ, rentrent en effet dans l'une des deux formules :

$$\text{I} \quad C^{n}H^{n \pm m}$$
$$\text{II} \quad C^{\alpha n}H^{\beta n \pm m}$$

Ce qui n'avait pas été reconnu, c'est que ces deux formules ne sont pas quelconques.

Dans la formule I, n suit la série naturelle des nombres *pairs*, et m varie de 0 à 6. Dans la formule II, n suit la série naturelle des nombres, *pairs* ou *impairs*, m varie de 0 à 6; α est toujours plus grand que β et varie lui-même de 1 à 6. Cette seconde formule $C^{\alpha n}H^{\beta n \pm m}$ peut rentrer dans la première, par suite même de cette condition $\alpha > \beta$.

A mesure que les nombres qui régissent ces formules s'éloignent de l'unité, le nombre des composés qu'elles comprennent diminue de plus en plus; ainsi la formule $C^{n}H^{n \pm m}$ renferme 938 corps.

Quand on a la condition $\alpha - \beta = 1$, la formule II peut s'écrire :

$$C^{\alpha n}H^{(\alpha - 1)n \pm m}.$$

L'auteur pense qu'elle comprend 773 corps.

Quand $\alpha - \beta$ s'éloigne de l'unité, on ne compte plus que 15 corps dont la formule est même douteuse, du moins quant à leur équivalent.

L'extrait précédent donne une idée de la manière dont l'auteur formule, d'une manière générale, les combinaisons organiques. Ces formules s'appliquent, dans sa pensée, non-seulement aux hydrogènes carbonés, mais à tous les composés organiques. Elles sont donc incomplètes, et l'on peut se demander s'il ne vaudrait pas mieux prendre en considération *tous les éléments* dans des formules de ce genre, au lieu de ne considérer que le carbone et l'hydrogène.

Sur l'acétylène, par MM. MIASNIKOFF (1).

L'éthylène bromé fournit un moyen simple et élégant pour préparer l'acétylène. Si l'on fait passer des vapeurs d'éthylène bromé brut dans une solution de nitrate d'argent ammoniacale refroidie, il se dépose une poudre jaune d'abord, qui passe bientôt au gris, et l'on voit une couche huileuse éthérée se déposer au fond du liquide : cette couche est de l'éthylène bromé qu'on sépare par distillation; ce bromure ne produit plus de substance pulvérulente si on le fait agir de nouveau sur la solution d'argent, mais il reprend cette propriété si on le dirige à

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1861, p. 12.

Digitized by Google

travers une solution alcoolique chaude et concentrée de potasse : il se forme en même temps du bromure de potassium (1).

Le gaz C^2H^3Cl se comporte de la même manière.

La poudre grise desséchée détone quand on la soumet à l'action de la chaleur ou du frottement. Au contact du chlore et du gaz chlorhydrique elle fait aussi explosion. Avec l'acide chlorhydrique aqueux elle dégage un gaz qui brûle avec une flamme très-éclairante et qui, en agissant sur la solution ammoniacale d'argent, reproduit la substance fulminante. Ce gaz se comporte comme l'acétylène et en présente la composition.

La formule du composé fulminant argentique est $C^2H^2Ag^2$; il fournit avec l'acide nitrique concentré, dans certaines conditions, un corps cristallisé.

Il est clair que la formation de l'acétylène, dans les circonstances précédentes, est due à un dédoublement :

$$C^2H^3Br = C^2H^2 + HBr.$$

Sur l'huile essentielle de pin [PINUS PUMILIO HAENKE], par **M. A. BUCHENER** (2).

Depuis quelque temps on prépare à Reichenhall (en Bavière), pour bains médicinaux, une décoction de jeunes branches du *Pinus pumilio*. Cette décoction se fait dans un appareil distillatoire, et l'on recueille, indépendamment d'une eau distillée qu'on réunit de nouveau à la décoction, une huile légère, jaunâtre, très-mobile. Cette huile essentielle ressemble beaucoup à celles qu'on extrait du *Pinus abies* (3), du *Pinus sylvestris* (4) et d'autres conifères. Sa densité à 17° est de 0,893, et son point d'ébullition est situé à 152°. L'iode agit sur elle avec moins d'énergie que sur l'essence de térébenthine ; elle ozonise l'oxygène de l'air, mais à un moindre degré que l'essence de térébenthine.

Lorsqu'on a traité l'huile brute par des fragments de potasse fondue, elle s'est colorée et la potasse s'est recouverte d'une couche brune rési-

(1) Il est évident que l'éthylène bromé brut n'agit dans cette circonstance que par l'acétylène tout formé avec lequel il est mélangé. Ce qui le prouve, c'est qu'il reprend la propriété de former une substance pulvérulente en passant dans la solution argentique, lorsqu'on le traite par la potasse alcoolique, réaction dans laquelle il se forme de l'acétylène, comme l'a démontré M. V. Sawitsch. (*Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 98.) A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 323. [Nouv. sér., T. XL. Décembre 1860.

(3) Wöhler. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XLVII, p. 237.

(4) Hagen. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. LXIII, p. 574.

Digitized by Google

neuse. Le liquide décanté s'est épaissi par l'action du potassium. Distillé dans une atmosphère d'acide carbonique, soumis une seconde fois à l'action du potassium et distillé de nouveau, il a fourni une huile incolore, très-mobile, d'une odeur moins agréable que l'huile brute et présentant une composition qui répond à la formule $C^{20}H^{16}$. Cette huile bout à 161°. Elle dévie, à la température de 20° et sous une épaisseur de 25 centimètres, le plan de polarisation de 18° à gauche.

Elle forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison liquide qui, lavée à l'eau et au bicarbonate de soude, puis séchée à l'aide du chlorure de calcium fondu, présente une composition s'accordant avec les rapports $C^{20}H^{16},HCl$.

Sur un dérivé de l'azotate d'éthyle, l'azotate acéto-éthylique, par M. G. NADLER (1).

Ayant tenté de préparer l'éther azotique par la distillation d'un mélange d'éthylsulfate de potasse et d'azotate de potasse, l'auteur a obtenu un liquide bouillant entre 84 et 86°, insoluble dans l'eau, plus dense que ce liquide (densité à 19° = 1,0451), incolore, très-mobile, d'une odeur éthérée, brûlant avec une flamme violette à l'intérieur, jaune verdâtre pâle sur les bords, et détonant comme l'éther azotique.

L'analyse a donné pour la composition de ce liquide des nombres s'accordant avec la formule :

$$C^{12}H^{14}Az^2O^{14}.$$

On peut regarder ce corps comme une combinaison d'aldéhyde avec 2 molécules d'éther azotique. Les réactions qu'il présente s'accordent avec cette supposition. Il réduit à l'ébullition l'azotate d'argent ammoniacal. Lorsqu'on le chauffe dans un tube scellé au bain-marie, avec addition d'alcool et de potasse, il se décompose en donnant de l'azotate de potasse et de la résine d'aldéhyde.

M. Nadler explique la formation de l'azotate acéto-éthylique, et en même temps la production des vapeurs rutilantes qu'on aperçoit au commencement de l'opération, par l'équation suivante :

$$3\left.\begin{matrix}AzO^4\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}AzO^4\\H\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}AzO^4\\C^4H^5\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}O^2C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$$

L'amylsulfate de potasse distillé avec de l'azotate de potasse fournit,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 173. [Nouv. sér., T. XL.] Novembre 1860.

Digitized by Google

au lieu d'un composé analogue, de l'azotite d'amyle. Cette réaction est même très-commode pour la préparation de ce dernier corps.

Action du chlore sur le cyanure d'éthyle, par **M. R. OTTO** (1).

L'action du chlore sec sur l'éther cyanhydrique, à une douce chaleur, a fourni d'une part une substance (A) qui s'est séparée en cristaux lorsqu'on a refroidi le produit à l'aide d'un mélange réfrigérant, — d'autre part un liquide (B).

Les cristaux (A) exprimés entre des doubles de papier, dissous dans l'alcool absolu, séparés de nouveau et sublimés, ont fourni à l'analyse des nombres conduisant à la formule :

$$\text{Ꞓ}^9H^{16}Cl^5Az^3\text{Ꞓ}^3.$$

Ce sont des écailles nacrées légères, solubles dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther; fusibles à 110°,5 et se solidifiant à 86°. La solution aqueuse est neutre et ne précipite pas l'azotate d'argent.

L'ammoniaque et l'acide chlorhydrique dissolvent le corps en question sans le décomposer. Toutefois, la solution chlorhydrique additionnée d'alcool et de chlorure de platine fournit un précipité de chloroplatinate d'ammoniaque; la liqueur filtrée prend une odeur éthérée rappelant la menthe et laisse déposer des gouttelettes huileuses qui se transforment en cristaux.

Le liquide (B) soumis à la distillation n'a pas passé à une température constante. Les parties recueillies entre 104 et 107° ont donné à l'analyse des nombres se rapprochant de ceux exigés par la formule $\text{Ꞓ}^3H^3Cl^2Az$. C'est donc probablement du *cyanure d'éthyle bichloré.*

La densité de vapeur s'accorde avec cette hypothèse.

Le cyanure d'éthyle bichloré constitue un liquide limpide d'une odeur éthérée désagréable. Il brûle avec une flamme fuligineuse en répandant des vapeurs irritantes. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se décompose dans les vases mal clos.

La potasse et la baryte dédoublent l'éther cyanhydrique bichloré avec dégagement d'ammoniaque et formation d'un acide non volatil, qui reste uni à l'alcali.

Le résidu de la distillation de l'éther cyanhydrique bichloré forme une masse cristalline qui, purifiée, présente la même composition que lui et qui en constitue probablement un polymère. Ce corps se présente

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 195. [Nouv. sér., T. XL.] Novembre 1860.

Digitized by Google

en beaux cristaux ou en écailles fusibles à 74°,5, se sublimant avec décomposition partielle, insolubles dans l'eau, fusibles dans l'eau bouillante et se laissant entraîner par la vapeur d'eau. Ils se dissolvent dans 7,17 parties d'alcool absolu à 26°, et dans 0,77 parties d'éther à la même température. Ce corps se comporte vis-à-vis des alcalis et des acides comme le cyanure d'éthyle bichloré.

Note sur le corps connu sous le nom de nitrile leucique, par MM. O. HESSE et H. LIMPRICHT (1).

Ce corps peut être extrait facilement, quoique en petite quantité, de la tyrosine brute provenant de l'action de l'acide sulfurique sur la corne. En extrayant la tyrosine par l'alcool bouillant, en évaporant l'extrait et purifiant le résidu par plusieurs cristallisations dans l'alcool chaud, on obtient des faisceaux de longues aiguilles soyeuses et brillantes, volatiles entre 173 et 180°, difficilement solubles dans l'éther, très-solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'eau à froid, un peu plus solubles à chaud.

L'analyse de ce corps conduit à la formule : $C^6H^{11}AzO$.

Sur le dibromonitroacétonitrile, par M. STAHLSCHMIDT (2).

Le dibromonitroacétonitrile $C^2Br^2(AzO^4),Cy$, dérivé par substitution de l'acétonitrile (cyanure de méthyle) C^2H^3,Cy, est à peine attaqué à froid par un mélange de limaille de fer et d'acide acétique. Quand on chauffe doucement il se produit tout à coup une réaction tumultueuse, et il se dégage une quantité considérable de gaz. Le résidu ayant été examiné, on y a trouvé de l'ammoniaque, de l'acide bromhydrique et de l'acide cyanhydrique. Il est probable qu'il se dégage en même temps de l'acide carbonique, et que la réaction peut être exprimée par l'équation :

$$C^2(C^2Az)(AzO^4)BrBr + 6H = C^2O^4 + 2BrH + CyH + AzH^3.$$

Le fulminate de mercure est décomposé d'une manière analogue par l'hydrogène naissant, et fournit de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, du mercure métallique et de l'acide cyanhydrique, qui se combine avec une partie du fer pour former du cyanure de fer. Si l'on remplace l'acide acétique par l'acide chlorhydrique, la réac-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 201. [Nouv. sér., T. XL.] Novembre 1860.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 429. 1860. N° 11.

Digitized by Google

tion est la même, seulement tout le cyanogène se dégage à l'état d'acide cyanhydrique.

L'auteur considère ces faits comme venant à l'appui de la manière dont M. Kekulé considère la constitution du fulminate de mercure.

Sur la décomposition de certaines aldéhydes sous l'influence de la chaux caustique, par M. R. FITTIG (1).

En laissant pendant longtemps en contact à la température ordinaire, ou en chauffant pendant quelques heures au bain-marie de *l'aldéhyde valérique* avec de la chaux caustique, puis en distillant, l'auteur a obtenu de *l'alcool amylique*. La chaux employée était en partie combinée à de *l'acide valérique*. En même temps il s'est formé deux autres produits liquides bouillant, l'un de 161 à 164°, et l'autre de 180 à 185°. Le premier présente la composition de l'œnanthol $\mathrm{C^7H^{14}O}$; il diffère de ce dernier corps par cette circonstance qu'il ne se combine pas avec les bisulfites alcalins. Toutefois, par l'action du perchlorure de phosphore, il fournit un chlorure identique avec le chlorure d'œnanthylène $\mathrm{C^7H^{14}Cl^2}$ de M. Limpricht (2).

Le liquide bouillant de 180 à 185° a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $\mathrm{C^6H^{12}O}$. Avec le perchlorure de phosphore, il s'est transformé en un chlorure $\mathrm{C^6H^{12}Cl^2}$, non volatil sans décomposition.

On a obtenu encore d'autres produits bouillant à des températures plus élevées. Ces corps ne sont, pas plus que les deux précédents, des homologues de l'oxyde d'éthylène, comme l'auteur l'avait pensé d'abord.

La réaction principale peut être exprimée par l'équation

$$2\mathrm{C^5H^{10}O} + \mathrm{H^2O} = \mathrm{C^5H^{12}O} + \mathrm{C^5H^{10}O^2},$$

Elle est analogue à celle que M. Cannizzaro (3) a fait connaître, et par laquelle il a transformé, par l'action de la potasse alcoolique, l'hydrure de benzoyle en acide benzoïque et alcool benzoïque.

L'*œnanthol* se comporte d'une manière analogue avec la chaux caustique. En soumettant à la distillation fractionnée le liquide obtenu, on a isolé d'abord un produit bouillant entre 171 et 173°, et qui, quoiqu'il n'ait pas été obtenu pur, ne peut être autre chose que *l'alcool œnan-*

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 68. [Nouv. sér., T. XLI.] Janvier 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIII, p. 80.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXXVIII, p. 129.

Digitized by Google

thylique $\overline{C}^7H^{16}\overline{O}$. En effet, distillé avec du chromate de potasse et de l'acide sulfurique, il a régénéré de l'œnanthol $\overline{C}^7H^{14}\overline{O}$, susceptible de se combiner avec les bisulfites alcalins. On a dosé la soude dans la combinaison avec le bisulfite de soude.

De 240 à 280°, on a recueilli des produits qui se prenaient en masse cristalline par le refroidissement. Les cristaux purifiés fondaient vers 30°,5 et passaient à la distillation entre 253 et 254°. C'était de *l'acétone œnanthylique* $\overline{C}^{13}H^{26}\overline{O}$, produite évidemment par la décomposition de l'œnanthylate de chaux. En effet, lorsque la distillation n'avait pas été poussée trop loin, on pouvait extraire du résidu, à l'aide de l'eau, de l'œnanthylate de chaux.

Outre ces produits on a recueilli divers hydrogènes carbonés: de 120 à 125°, le *caprylène* $\overline{C}^8H^{16}$; de 144 à 146°, un liquide ressemblant au précédent et présentant la composition du *nonylène* $\overline{C}^9H^{18}$. Cette composition a été confirmée par le chiffre trouvé pour la densité de vapeur.

L'hydrocarbure bouillant de 163 à 165° n'a pas pu être obtenu pur et renfermait une matière oxygénée, probablement une petite quantité d'alcool œnanthylique.

Sur quelques dérivés de l'essence d'anis, par **MM. G. STAEDELER et H. WAECHTER** (1).

En faisant bouillir pendant une heure l'essence d'anis avec de l'acide azotique à 14° Baumé, on n'obtient pas d'hydrure d'anisyle en quantité notable, mais un peu d'acide oxalique, une quantité correspondante d'acide anisique, et une huile passant à la distillation principalement entre 215 et 245°. Cette huile maintenue longtemps en contact à chaud, et agitée fréquemment avec une solution de bisulfite de soude à 30° Baumé, avec addition d'alcool, a fini par fournir des cristaux. Les cristaux, exprimés, lavés à l'alcool froid, purifiés à plusieurs reprises par refroidissement de leur solution alcoolique bouillante, se comportent de la manière suivante: Leur solution aqueuse ne se trouble pas lorsqu'on la chauffe; les alcalis et les acides n'en séparent pas d'hydrure d'anisyle; elle ne précipite pas par le chlorure de barium. Chauffés dans un tube, les cristaux dégagent de l'hydrogène sulfuré, et brûlés à l'air, ils laissent un résidu de sulfate de soude, sans mélange de carbonate. Ils renferment donc un acide organique sulfuré.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CXVI, p. 161. [Nouv. sér., T. XL.] Novembre 1860.

Digitized by Google

Cet acide, que les auteurs ont nommé *acide thianisoïque*, forme avec la plupart des bases des sels cristallisables, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther. Ces sels sont neutres et très-stables.

Le *thianisoate de soude* se dissout dans 6,5 parties d'eau à la température ordinaire. Il cristallise en lamelles brillantes ou en tables minces rhomboïdales. Il renferme $C^{20}H^{13}NaS^2O^8 + 2Aq$.

Le *sel de magnésie*, $C^{20}H^{13}MgS^2O^8 + 5Aq$, se dépose en lames régulières, offrant les angles de 86 et de 94°, lorsqu'on mélange un sel de magnésie avec une solution froide saturée de thianisoate de soude.

Le *sel de chaux* s'obtient de la même manière en jolies aiguilles brillantes. Il renferme 2 molécules d'eau de cristallisation.

Le *sel de baryte* se présente en belles lamelles étoilées, et renferme 3 molécules d'eau.

On a préparé, outre ces sels, ceux de plomb, d'argent, de cuivre et d'ammoniaque.

Le thianisoate de soude n'est pas entièrement décomposé par une quantité d'acide sulfurique capable de saturer la soude qu'il renferme. Le thianisoate de baryte précipité par l'acide sulfurique a fourni, après évaporation, l'acide thianisoïque sous forme d'une masse cristalline, fusible au-dessus de 100° et se reprenant en cristaux par le refroidissement. L'acide cristallisé renferme:

$$C^{20}H^{14}S^2O^8 + 4HO.$$

Il paraît être identique avec le corps que M. Limpricht (1) a décrit sous le nom d'acide *anisoïque* $C^{20}H^{18}O^{12}$ et qu'il avait obtenu par l'action du bisulfite de soude sur l'essence d'anis étoilé traitée pendant un temps très-court par l'acide azotique d'une densité de 1,2. Les analyses des sels de ce prétendu acide anisoïque s'accordent avec celles des thianisoates, pour le carbone et pour l'hydrogène. M. Limpricht paraît avoir négligé d'y chercher le soufre.

Les sels de l'acide thianisoïque ne diffèrent pas par leur formule brute des combinaisons formées par les aldéhydes et les acétones avec le bisulfite de soude. Leurs propriétés, et en particulier la stabilité de l'acide qu'ils renferment, les en distinguent toutefois de la manière la plus nette.

L'acide *sulfothymique* de M. Lallemand (2) présente à l'état anhydre la même composition que l'acide thianisoïque; cristallisé, il renferme 2 molécules d'eau de moins.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCVII, p. 364.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CII, p. 119.

Digitized by Google

L'action même prolongée du bisulfite de soude sur l'essence d'anis non traitée par l'acide azotique, ne fournit pas de thianisoate de soude, mais une combinaison ressemblant à ce sel et susceptible de se dédoubler, sous l'influence du carbonate de soude, en sulfite de soude et hydrure d'anisyle.

Mémoire sur les produits de décomposition du benzoate d'iode sous l'influence de la chaleur, par **M. SCHUETZENBERGER** (1).

Le benzoate d'iode se décompose en donnant, indépendamment de l'acide carbonique, de l'iode et de l'acide benzoïque, un liquide incolore, dense, insoluble dans les alcalis, qui est un mélange : 1° d'un peu de benzine; 2° d'un liquide bouillant entre 185 et 190°, formant les trois quarts de la masse; 3° d'un corps solide volatil vers 250°, semblable d'apparence à la naphtaline; 4° d'un liquide oléagineux bouillant vers 300°, et 5° d'un corps demi-solide jaunâtre volatil au-dessus de 300°.

Le liquide bouillant à 185° a pour densité 1,69; il est insoluble dans l'eau, incolore, d'une odeur qui rappelle celle de la benzine et de l'acide phénique; sa densité de vapeur (7,02) et son analyse conduisent à la formule $C^{12}H^5I$.

Ce corps est probablement la benzine monoiodée et non l'iodure de phényle, car il a peu de tendance à donner des doubles décomposition. Sa formation s'explique par l'équation

$$C^{14}H^5IO^4 = C^{14}H^5I + C^2O^4.$$

Le produit solide blanc bout à 250° environ et se sublime comme la naphtaline; il est plus dense que l'eau, et fond à 122°.

Son analyse conduit à la formule $C^{12}H^4I^2$ qui en ferait de la benzine biiodée.

Sa densité de vapeur n'a pas été déterminée faute de matière.

La benzine biiodée se produit probablement selon l'équation

$$2C^{14}H^5IO^4 = C^2O^4 + C^{14}H^6O^4 + C^{12}H^4I^2.$$

Le liquide huileux qui bout vers 300° semble avoir pour formule $C^{36}H^{16}I^2$; ce qui en ferait un corps où 3 molécules de benzine se seraient condensées en une seule dans laquelle 2 équivalents d'iode remplaceraient 2 équivalents d'hydrogène. Les analyses ont été peu nombreuses; on n'a pas pu prendre la densité de vapeur (2).

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 963. Mai 1861.

(2) Voyez *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 146.

Digitized by Google

Le dernier produit demi-solide semble avoir pour formule $C^{42}H^{17}IO^{6}$; cette formule représenterait 3 molécules d'hydrure de benzoyle condensées en une seule avec substitution d'un équivalent d'iode à l'équivalent d'hydrogène.

Note pour servir à l'étude des acides isomères, par M. St. CANNIZZARO (1).

L'acide toluique que M. Cannizzaro a obtenu antérieurement avec le cyanure de benzyle est plus fusible que l'acide toluique de Noad. M. Strecker ayant obtenu par la décomposition de l'acide vulpique un acide qu'il a appelé acide *alphatoluique* (2) et qui est isomérique avec l'acide de Noad, le suppose identique à l'acide de M. Cannizzaro. Ce dernier confirme cette supposition.

L'acide toluique préparé par l'action de la potasse sur le cyanure de benzyle $C^{14}H^{7}Cy$ fond à 76°,5, bout à 265°,5 comme l'acide alphatoluique.

M. Cannizzaro pense, contrairement à l'opinion de M. Strecker, que le véritable homologue de l'acide benzoïque n'est pas l'acide alphatoluique. Il fonde son opinion sur les expériences suivantes :

En distillant un mélange d'alphatoluate et de formiate de chaux, selon la méthode de M. Piria, il a obtenu une huile contenant une matière qui se combine au bisulfite de soude en produisant un corps bien cristallisé ; le produit de la distillation de l'alphatoluate de chaux isolé ne contient pas trace de cette matière.

Ce corps, qui a pour formule $\cancel{S}NaH\cancel{O}^{3},\cancel{C}^{8}H^{8}\cancel{O}$, est une combinaison définie de bisulfite de soude et d'aldéhyde d'acide alphatoluique ; traité par une solution de carbonate de potasse et agité avec de l'éther, il fournit une matière incolore, visqueuse, qui doit être l'aldéhyde alphatoluique. Cette aldéhyde se dédouble à la distillation en une résine et en une huile incolore ; celle-ci se combine aussi au bisulfite de soude en produisant un composé qui paraît identique au composé précédent, et qui comme lui donne une matière visqueuse en se dédoublant à la distillation.

La manière dont se comporte cette aldéhyde fait douter à l'auteur qu'elle soit l'homologue de l'aldéhyde benzoïque. En effet, si l'acide alphatoluique était l'homologue de l'acide benzoïque, son aldéhyde devrait donner, en s'oxydant, le même acide ; or l'acide nitrique, par son action sur le composé formé par le bisulfite et l'aldéhyde alphato-

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 966. Mai 1861.

(2) Moeller et Strecker, *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 183.

Digitized by Google

luique, fournit un acide qui n'est plus certainement l'acide alphatoluique et qui paraît identique à l'acide toluique de Noad par la forme cristalline. L'auteur continue cet examen.

Méthode pour la préparation de l'acide glycolique, par M. W. HEINTZ (1).

M. Heintz propose de remplacer la méthode employée ordinairement pour la préparation de l'acide glycolique par la suivante : Le glycolate de soude mélangé de chlorure de sodium, obtenu par l'action de la chaleur sur le monochloracétate de soude, est traité à chaud par le sulfate de cuivre. Par le refroidissement, il se dépose une abondante cristallisation de glycolate de cuivre; les eaux-mères en fournissent encore une grande quantité par concentration. Un simple lavage à l'eau suffit pour purifier ce sel, qui constitue des prismes microscopiques d'un bleu tirant souvent sur le vert. Il ne perd pas d'eau à 135°, mais sa couleur change et passe au vert sale.

On décompose ces cristaux par l'hydrogène sulfuré en faisant arriver le gaz dans leur solution bouillante. La liqueur filtre ordinairement trouble; pour l'avoir claire, il faut, après une première filtration, la réduire à un petit volume en la faisant bouillir pendant qu'elle est traversée par un courant lent d'hydrogène sulfuré, puis filtrer. L'évaporation au bain-marie fournit une masse cristalline blanche d'acide glycolique pur.

Méthode nouvelle pour la préparation de l'acide éthoxacétique pur, par M. W. HEINTZ (2).

L'éthoxacétate de cuivre est un sel très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud, et cristallisant facilement en beaux prismes bleus du type doublement oblique, renfermant $C^8H^7CuO^6 + 2HO$. Les cristaux perdent leur eau à 100° et se transforment en une masse visqueuse qui se solidifie par le refroidissement. Ce sel peut servir à la préparation de l'acide éthoxacétique pur; pour cela, on traite par le sulfate de cuivre l'éthoxacétate de baryte ou de soude brut (3); on évapore, on reprend par l'alcool chaud à plusieurs reprises, on évapore la solution alcoolique, et on fait cristalliser dans l'eau.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXII, p. 87. 1861. N° 1.
(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 552. 1860. N° 12.
(3) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 297.

Digitized by Google

100 parties d'eau à 14° dissolvent 12,34 parties d'éthoxacétate de cuivre sec, et 100 parties d'alcool de 0,825 de densité en dissolvent 1,53 parties à 13°5.

La solution aqueuse du sel, traitée par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide. Il faut, après une première filtration, faire bouillir la liqueur en maintenant le courant d'hydrogène sulfuré; c'est seulement ainsi qu'on parvient à obtenir un liquide clair. L'acide peut être distillé.

Sur l'acide éthyl-lactique, par M. A. BOUTLEROW (1).

Dans la réaction de l'éthylate de soude sur l'iodoforme, on obtient, outre l'acide acrylique, un acide plus compliqué $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^3$ que l'auteur avait provisoirement nommé acide valérolactique. Il résulte des expériences de M. Boutlerow que ce corps n'est autre que l'acide éthyl-lactique obtenu par M. Wurtz en traitant par un alcali l'éther diéthylique de l'acide lactique.

La découverte intéressante de M. Lautemann concernant la réduction de l'acide lactique par l'acide iodhydrique a porté M. Boutlerow à essayer l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide valérolactique. Ce dernier est facilement attaqué, et sous cette influence le groupe éthylique qu'il renferme est mis en liberté sous forme d'iodure d'éthyle.

Lorsqu'on chauffe cet acide avec de l'eau et de l'iodure rouge de phosphore ou avec de l'acide iodhydrique aqueux très-concentré, on voit se déposer au fond du liquide de l'éther iodhydrique; on le sépare facilement par distillation. L'auteur l'a purifié, examiné avec soin et analysé. Si au moyen d'un alcali on sature la liqueur acide dont ce corps s'est séparé, et si après y avoir ajouté un excès d'acide tartrique, on le distille, on obtient de l'acide propionique dilué.

L'auteur présume que la formation de ce dernier acide est due à une réduction de l'acide lactique qui se forme en premier lieu :

$$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^3 + \text{HI} = \text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3 + \text{C}^2\text{H}^5\text{I}$$
$$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^3 + 3\text{HI} = \text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2 + \text{C}^2\text{H}^5\text{I} + \text{H}^2\text{O} + 2\text{I}$$

Il a préparé deux mélanges : l'un composé d'équivalents égaux d'acide éthyl-lactique et d'acide iodhydrique aqueux très-concentré; l'autre de 1 équivalent d'acide éthyl-lactique et de 3 équivalents d'acide iodhydrique, et il les a chauffés pendant quelque temps à 100° dans des tubes scellés.

Après avoir séparé l'iodure d'éthyle, il a traité la liqueur acide par

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1861, p. 9.

Digitized by Google

l'oxyde de plomb, séparé le plomb par l'hydrogène sulfuré, et chassé l'hydrogène sulfuré par l'ébullition. Le liquide provenant de la réaction des substances prises à équivalents égaux, saturé par le carbonate de zinc, a fourni du lactate de zinc; l'autre liquide a été converti d'abord en sel de soude, puis en sel d'argent qui cristallise en paillettes brillantes : c'était du propionate d'argent.

L'auteur a constaté l'identité de l'acide obtenu au moyen de l'iodoforme avec l'acide éthyl-lactique de M. Wurtz, en préparant l'éther du nouvel acide par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent; cet éther est identique avec le lactate diéthylique. Il en est de même des valérolactates de chaux, de zinc et d'argent, qui sont en tous points semblables aux éthyl-lactates de ces métaux.

Il est probable que l'action de l'acide iodhydrique et de ses congénères offre un moyen général d'élimination pour les groupes différents qui remplacent l'hydrogène typique et non l'hydrogène basique. Pensant avec M. Kolbe que l'acide anisique n'est autre chose que l'acide méthyloxybenzoïque ou méthylsalicylique, l'auteur a cru qu'il serait intéressant d'étudier la manière dont il se comporte avec l'acide iodhydrique, et M. Konst. Zaitzeff, qui s'est chargé de ce travail, a déjà constaté dans cette réaction la formation de l'iodure de méthyle.

Sur l'acide bromobutyrique et sur un nouvel acide qui en dérive,
par **MM. C. FRIEDEL et M. V. MACHUCA** (1).

Les auteurs ont essayé à plusieurs reprises de préparer l'acide acétonique de M. Städeler, dans le but de le comparer à l'acide que M. Wurtz a obtenu en oxydant l'amylglycol et qu'il a nommé butylactique. Ils n'ont pu en obtenir que des quantités insuffisantes pour une étude complète; toutefois l'apparence des cristaux les porte à croire que ces deux acides sont identiques.

Ils ont ensuite essayé de le dériver de l'acide butyrique par le procédé qui permet de transformer l'acide monochloracétique en acide glycolique, mais ils n'ont pas pu réussir à obtenir l'acide chlorobutyrique à l'état de pureté. C'est avec l'acide bromobutyrique qu'ils ont opéré la transformation dont il s'agit.

Un équivalent d'acide butyrique et deux équivalents de brome chauffés pendant quelques heures à 130°, réagissent et donnent un liquide qui passe à la distillation de 210 à 220°. La partie bouillant de 21 2à 217° offre la composition de l'acide monobromobutyrique. Il ne

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 1027. Mai 1861.

Digitized by Google

faut pas dépasser la température de 130°, car il se forme dans les tubes une matière noire presque solide formée principalement de charbon et d'acide *succinique*; ce dernier se produit dans cette circonstance par une réaction analogue à celle par laquelle M. Dessaignes a transformé l'acide butyrique en acide succinique en l'oxydant par l'acide azotique.

L'acide monobromobutyrique a été traité en présence de l'eau par la quantité d'oxyde d'argent nécessaire pour saturer le brome qu'il renferme. La réaction a été rapide et le liquide obtenu, dépouillé à l'aide de l'hydrogène sulfuré d'un léger excès d'argent, puis saturé par l'oxyde de zinc, a laissé déposer par l'évaporation un sel cristallisé en mamelons durs, rayonnés, et dont la composition est celle du butylactate de zinc, mais qui n'en n'offre ni l'aspect ni la solubilité.

Les acides sont encore plus différents; car l'acide butylactique cristallise en prismes qui sont nets et qui se conservent parfaitement à l'air même humide, tandis que le nouvel acide ne peut cristalliser que sur l'acide sulfurique ou dans le vide sec, et il se présente alors en rosettes rayonnées extrêmement déliquescentes.

Les auteurs proposent de donner à ce nouvel acide le nom d'acide oxybutyrique, parce qu'il dérive de l'acide butyrique, comme l'acide oxybenzoïque dérive de l'acide benzoïque.

C'est dans la série lactique le premier exemple de ces cas d'isomérie que l'on a constaté dans la série des acides aromatiques, notamment entre l'acide oxybenzoïque et l'acide salicylique.

Note relative à l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide cyanurique, par **M. F. BEILSTEIN** (1).

L'acide cyanurique est regardé comme un acide tribasique $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, et son chlorure doit être, par conséquent, Cy^3Cl^3, c'est-à-dire le chlorure de cyanogène solide. On sait en effet que le traitement de ce dernier corps par les alcalis fournit de l'acide cyanurique. La transformation inverse n'était pas connue jusqu'ici : M. Beilstein vient de la réaliser en faisant chauffer un mélange intime de 1 partie d'acide cyanurique parfaitement sec, avec 6 parties de perchlorure de phosphore. Le perchlorure distille seul au commencement de l'opération; puis la réaction s'établit et il passe de l'oxychlorure de phosphore accompagné de chlorure de cyanogène solide. On sépare ces deux corps en les aban-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 357. [Nouv. sér., T. XL.

Digitized by Google

donnant sous une cloche au-dessus d'un vase rempli d'eau. A mesure que l'oxychlorure se décompose, le chlorure de cyanogène se sépare. Il est facile ensuite de le purifier par lavage à l'eau et cristallisation dans l'éther.

L'opération peut se faire dans des tubes scellés chauffés à 150 ou 200°; il suffit alors de mélanger les quantités théoriques, c'est-à-dire 3 molécules de perchlorure pour 1 mol. d'acide cyanurique. Mais on ne peut employer que très-peu de matière à la fois, les tubes résistant difficilement à la tension de l'acide chlorhydrique produit.

Préparation des acides nitrobenzoïque et amidobenzoïque,
par **M. L. ERNST** (1).

On obtient l'acide nitrobenzoïque pur en introduisant peu à peu, dans de l'acide sulfurique d'une densité de 1,840, un mélange en poudre fine de 1 partie d'acide benzoïque et de 2 parties d'azotate de potasse. Il ne se produit aucun dégagement de vapeurs nitreuses, et il est facile de séparer, par fusion, l'acide nitrobenzoïque du sulfate de potasse; deux cristallisations suffisent pour purifier l'acide.

L'acide amidobenzoïque (2), dont la préparation par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution ammoniacale bouillante d'acide nitrobenzoïque exige un temps très-long, peut être obtenu facilement à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque récemment préparé. On ajoute à la solution ammoniacale d'acide nitrobenzoïque du sulfhydrate en chauffant jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur, débarrassée d'hydrogène sulfuré par l'ébullition, ne se trouble plus par l'addition d'une goutte du réactif; puis on fait bouillir avec de l'acide acétique. Par le refroidissement, l'acide amidobenzoïque se dépose en cristaux groupés en mamelons presque blancs.

En faisant passer dans une solution concentrée chaude d'acide amidobenzoïque un courant d'acide azoteux, M. Ernst a obtenu, comme M. Gerland (3), une matière résineuse se dissolvant avec une grande lenteur sous l'influence de l'acide azoteux. La liqueur surnageante renfermait de l'acide oxybenzoïque et en même temps de l'acide nitroxybenzoïque, peut-être même un autre acide plus nitré.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 96. 1860. N° 18.

(2) Ou acide benzamique ou plutôt oxybenzamique, parce qu'il est à l'acide oxybenzoïque ce que l'acide oxamique est à l'acide oxalique.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCI, p. 185.

Digitized by Google

Note sur une matière jaune retirée de certaines huiles de houille,
par **MM. RICHE et Ch. BARDY** (1).

Certaines huiles de houille traitées par l'acide nitrique, au lieu de fournir de la nitrobenzine, ont donné une très-grande quantité d'une matière solide jaune, souillée d'une huile noire fort visqueuse. Le corps solide a été purifié par un grand nombre de dissolutions dans l'eau bouillante, de filtrations sur des papiers mouillés, d'expressions dans du papier buvard et de cristallisations dans l'alcool. Il se présente sous forme de longues aiguilles feutrées d'un jaune magnifique. L'analyse de ces aiguilles conduit à la formule $C^{12}H^{9}Az^{3}O^{12}$. Elles se brisent quand on les place dans le vide sec et prennent une teinte rougeâtre; soumises à l'analyse, elles donnent des nombres qui concordent parfaitement avec ceux qu'exige la formule $C^{12}H^{7}Az^{3}O^{10}$. La formule de la matière non séchée doit donc être écrite $C^{12}H^{7}Az^{3}O^{10},2HO$.

Cette substance ne dégage pas d'ammoniaque à froid en présence de la potasse caustique. Sa composition coïncide avec celle de l'aniline dinitrique à laquelle seraient venus s'ajouter deux équivalents d'eau; mais c'est là une pure hypothèse.

La nouvelle matière est assez soluble dans l'eau bouillante; sa solution ne présente aucune amertume; l'eau n'en retient que des traces après son refroidissement. Elle est très-soluble dans l'alcool bouillant et peu soluble dans l'alcool froid; elle fond à une température peu élevée; elle se sublime en laissant un léger dépôt de charbon. Elle forme avec les acides sulfurique, chlorhydrique, acétique, des corps cristallisés. Elle fournit des précipités avec les sels métalliques; quelques-uns de ces précipités se dissolvent bien dans l'eau bouillante et s'en déposent à l'état de cristaux par le refroidissement. Les composés argentiques et plombiques cristallisent même avec une grande facilité.

Sur la bromophénylamine et la chlorophénylamine,
par **M. E. T. MILLS** (2).

Avant les expériences de l'auteur on n'avait obtenu la bromophénylamine et la chlorophénylamine que par l'action de la potasse sur la bromisatine et la chlorisatine (Hofmann). M. Mills trouve que lorsqu'on fait agir à froid le brome ou le chlore sur une solution aqueuse d'acé-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1861, p. 14.
(2) *Proceedings of the Royal Society*, T. X, p. 589. Juillet 1860.

Digitized by Google

tylphénylamide (acétanilide) on obtient la bromacétylphénylamide ou la chloracétylphénylamide

$$C^8H^8BrAzO = \left.\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} Az, \quad \text{et} \quad C^8H^8ClAzO = \left.\begin{matrix} C^6H^4Cl \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} Az \quad (1)$$

Bromacétylphénylamide. Chloracétylphénylamide.

et que ces corps donnent, l'un la bromophénylamine, l'autre la chlorophénylamine, par distillation avec la potasse.

Les substances ainsi obtenues présentent la plus grande ressemblance avec les corps isomériques obtenus par l'action de la potasse sur la bromisatine et la chlorisatine; mais, comme on le verra plus loin (par l'extrait d'un travail de M. P. Griess), les corps bromés préparés de ces deux manières ne sont pas identiques.

La bromacétylphénylamide et la chloracétylphénylamide sont des corps cristallins, peu solubles dans l'eau froide, mais cristallisant facilement dans l'eau chaude. M. Mills a toujours obtenu la bromacétylphénylamide mélangée avec de petites quantités de dibromacétylphénylamide, dont il n'a pas réussi à la débarrasser complétement.

Dans une note jointe au travail de M. Mills, M. A. W. Hofmann dit que ses propres expériences confirment pleinement les résultats de M. Arppe en ce qui concerne la différence qui existe entre l'*alpha*-nitrophénylamine obtenue par réduction de la dinitrobenzine, et la *béta*-nitrophénylamine obtenue par l'action de la potasse sur la pyrotartronitrophénylamide. Il trouve aussi que la distillation de l'acétyl-nitrophénylamide avec la potasse fournit la béta-nitrophénylamine, et conseille l'emploi de cette méthode pour la préparation de cette base. En effet, on obtient facilement l'acétyl-nitrophénylamide en dissolvant l'acétylphénylamide dans l'acide nitrique fumant et froid, ajoutant de l'eau, et faisant cristalliser le précipité ainsi obtenu. La pyrotartronitrophénylamide est, au contraire, un corps dont la préparation est assez difficile.

M. Hofmann rappelle en outre que la dinitro-mélaniline, qui prend naissance par l'action de l'acide nitrique sur la mélaniline, diffère de la dinitromélaniline qui résulte de l'action du chlorure de cyanogène sur l'alpha-nitrophénylamine, et il ajoute qu'il a trouvé la béta-nitrophénylamine parmi les produits de la distillation de la dinitromélaniline obtenue par le premier procédé, tandis que la distillation de la dini-

(1) C = 12, O = 16, H = 1.

Digitized by Google

tromélaniline obtenue par le second procédé a fourni de l'alpha-nitrophénylamine.

Combinaisons nouvelles produites par la substitution de l'azote à l'hydrogène, par **M. P. GRIESS** (1).

On sait que les expériences de M. Griess (2) ont prouvé que l'acide oxybenzamique (benzamique, amido-benzoïque) soumis à l'action de l'acide azoteux dans une solution alcoolique se transforme en un nouvel acide contenant $C^{14}H^{11}Az^3O^4$ (3). Dans la communication dont nous donnons aujourd'hui un extrait, M. Griess décrit l'action qu'exerce l'acide azoteux dans les mêmes circonstances sur l'acide anthranilique, isomère de l'acide oxybenzamique.

En étudiant l'action de l'acide azoteux sur des solutions aqueuses de ces deux acides, M. Gerland avait observé que l'acide oxybenzamique fournit de l'acide oxybenzoïque, et que l'acide anthranilique fournit de l'acide salicylique.

Ces produits, bien qu'ils ne soient pas identiques, sont isomères comme les corps dont ils résultent. Il n'en est plus ainsi quand on opère, comme l'a fait M. Griess, dans des solutions alcooliques. Tandis que l'acide oxybenzamique donne le corps que l'on a mentionné plus haut, on obtient, en faisant arriver un courant d'acide azoteux dans une solution d'acide anthranilique dans de l'alcool froid, un corps qui contient $C^{14}H^9Az^5O^7$. On l'obtient facilement sous forme de prismes blancs par l'évaporation spontanée de la solution alcoolique. Il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Légèrement chauffé avec de l'eau, il donne lieu à un dégagement tumultueux de gaz azote, et le liquide se prend en masse par suite de la formation de cristaux d'acide salicylique. Il résulte d'expériences quantitatives que cette décomposition peut être exprimée par l'équation

$$\underset{\text{Corps nouveau.}}{C^{14}H^9Az^5O^7} + 2H^2O = Az^4 + \underset{\text{Ac. azotique.}}{HAzO^3} + \underset{\text{Ac. salicylique.}}{2C^7H^6O^3}.$$

Si l'on admet que l'acide azotique qui devient libre dans cette réaction est contenu comme tel dans le composé primitif, on peut donner à celui-ci la formule

$$\left.\begin{matrix}C^7H^4Az^2O^2\\C^7H^4Az^2O^2\end{matrix}\right\}HAzO^3,$$

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. X, p. 591. Juillet 1860.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 338, et T. II., p. 91.

(3) C = 12, O = 16, H = 1, etc.

Digitized by Google

qui permet d'envisager la décomposition qu'il subit par l'action de l'eau comme la substitution de H^2O à Az^2 dans chacun des groupes moléculaires $C^7H^4Az^2O^2$ avec mise en liberté de l'acide azotique.

L'auteur communique encore les résultats de ses expériences sur l'action de l'acide azoteux sur quelques autres combinaisons isomères. Il a trouvé, par exemple, que l'alpha-nitrophénylamine de MM. Hofmann et Muspratt, et la béta-nitrophénylamine de M. Arppe, donnent des produits différents sous l'influence de ce réactif. De même, la bromophénylamine obtenue par le procédé primitif de M. Hofmann, c'est-à-dire par l'action de la potasse sur la bromisatine, ne donne pas le même produit que la bromophénylamine préparée, selon la méthode de M. Mills (1), au moyen de l'acétyl-bromophénylamide. Une solution alcoolique du premier corps, traitée par l'acide azoteux, fournit une substance qui cristallise en belles aiguilles jaune d'or, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, et dont la formule est

$$C^{12}H^9Br^2Az^3.$$

Soumise à la même réaction, la bromophénylamine de M. Mills donne un produit jaune, à peine cristallin, se dissolvant avec facilité dans l'alcool et dans l'éther, mais insoluble dans l'eau. Ce corps n'a pas encore été analysé.

M. Griess donne aux trois corps principaux mentionnés dans cette communication les formules rationnelles suivantes :

1. Produit de l'action de l'acide azoteux sur l'acide oxybenzamique.

$$C^{14}H^{11}Az^3O^4 = \left.\begin{matrix}[C^7(H^3\acute{A}z^2)O][C^7H^4,\underset{H^2}{H^2Az})O]\end{matrix}\right\}O^2.$$

2. Produit de l'action de l'acide azoteux sur l'acide anthranilique :

$$C^{14}H^9Az^5O^7 = \left.\begin{matrix}C^7H^4\acute{A}z^2O^2\\C^7H^4\acute{A}z^2O^2\end{matrix}\right\}HAzO^3.$$

3. Produit de l'action de l'acide azoteux sur la bromphénylamine :

$$C^{12}H^9Br^2Az^3 = \left.\begin{matrix}(C^6H^4Br)^2\\ \overset{\prime\prime\prime}{Az}\\ H\end{matrix}\right\}Az^2.$$

La première formule représente un dérivé du type H^4O^2 par le remplacement de 2 atomes d'hydrogène, l'un par le radical $C^7(H^3,\acute{A}z^2)O$, *diazobenzoyle*, l'autre par le radical $C^7(H^4,H^2Az)O$, *amidobenzoyle ;* ou, si

(1) Voir plus haut, p. 269.

Digitized by Google

l'on veut, elle représente un corps dérivant d'une double molécule d'acide *benzoïque* $\left.\begin{matrix}(C^7H^5O)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$, par la substitution de $\acute{A}z^2$ à H^2 dans l'un des atomes de benzoyle et la substitution de H^2Az à H dans le second atome de benzoyle. Le nom d'*acide diazobenzo-amidobenzoïque*, par lequel M. Griess désigne ce composé, exprime sa constitution au même point de vue.

La seconde formule représente deux molécules d'acide benzoïque (ou salylique ?), dans chacune desquelles $\acute{A}z^2$ remplace H^2, et qui sont combinées avec une molécule d'acide azotique.

La troisième formule représente deux molécules de bromophénylamine dans lesquelles $\overset{\prime\prime\prime}{A}z$ prend la place de H^3.

M. Griess termine sa communication de la manière suivante : « On « peut prouver que, dans les corps qui dérivent des acides amido- « benzoïque (oxybenzamique) et anthranilique, 1 équivalent d'azote « remplace 1 équivalent d'hydrogène, tandis que dans les dérivés de « la phénylamine, l'azote représente trois molécules (*sic*) d'hydro- « gène (1). »

(1) L'idée que l'atomicité, ou la capacité de combinaison, est une propriété des atomes élémentaires aussi fixe et inaltérable que leur poids, nous paraît la seule qui, dans l'état actuel de la science, peut servir de base à une théorie générale des combinaisons chimiques. Voilà pourquoi nous tenons à montrer qu'on peut envisager d'une autre manière les faits qui paraissent à M. Griess se trouver en contradiction avec cette idée.

Afin de mettre nos lecteurs à même de juger des conclusions théoriques de ce chimiste, nous avons reproduit dans le texte les formules rationnelles par lesquelles il exprime ses idées sur la constitution chimique des corps remarquables qu'il a découverts. Sans nous arrêter sur ce qu'il pourrait y avoir de surprenant de voir dans la première de ces formules deux molécules d'eau rivées ensemble sans l'intervention d'un radical polyatomique, nous tâcherons de faire voir que M. Griess est inconséquent quand il admet que l'azote est contenu dans les dérivés des acides oxybenzamique et anthranilique avec une atomicité différente de celle qu'il possède dans le dérivé de la bromophénylamine.

Les trois corps prennent naissance en vertu de réactions tout à fait analogues. On a en effet :

1. $2(C^7H^7AzO^2) + HAzO^2 = C^{14}H^{11}Az^3O^4 + 2(H^2O)$.
   2 moléc. d'ac. oxybenzam.

2. $2(C^7H^7AzO^2) + 2(HAzO^2) = C^{14}H^8Az^4O^4 + 4(H^2O)$.
   2 moléc. d'ac. anthranil.

3. $2(C^6H^6BrAz) + HAzO^2 = C^{12}H^9Br^2Az^3 + 2H^2O$.
   2 moléc. de bromophénylamine.

On voit que la seule différence entre ces trois réactions est celle-ci : tandis qu'une seule molécule d'acide azoteux agit sur deux molécules d'acide oxybenzamique ou de bromophénylamine avec élimination de deux molécules d'eau, le double de cette quantité d'acide azoteux agit sur deux molécules d'acide anthranilique avec élimination de quatre molécules d'eau; et si M. Griess a été on-

Digitized by Google

Action du cyanate d'éthyle sur l'urée, par **M. A. W. HOFMANN** (1).

La créatine ou une substance isomère pourrait être formée par l'action du cyanate d'éthyle sur l'urée :

$$CH^4Az^2O + C^3H^5AzO = C^4H^9Az^3O^2.$$

L'auteur a fait cette expérience. Sous l'influence de la chaleur, l'urée se dissout dans le cyanate d'éthyle en un liquide clair qui, soumis pendant un quart d'heure à une température de 100° dans des tubes scellés, donne lieu à une nouvelle combinaison.

duit à envisager le produit de la troisième réaction comme différemment constitué que les produits des deux autres réactions, c'est qu'au lieu de comparer ces derniers aux substances primitives au moyen desquelles il les a préparées, il les compare à l'acide benzoïque, corps avec lequel ils ne présentent que des rapports assez éloignés. En se bornant à l'expression des faits, il faut dire que l'acide diazobenzoamidobenzoïque dérive de deux molécules d'acide oxybenzamique par la substitution de Az à H^3, et que l'action de l'acide azoteux sur l'acide anthranilique et sur la bromophénylamine, consiste à remplacer H^6 par Az^2 dans deux molécules du premier corps, et à remplacer H^3 par Az dans deux molécules du second. Mais si l'on veut à toute force rapporter les dérivés des acides oxybenzamique et anthranilique au type de l'acide benzoïque, il faudrait pour être conséquent rapporter les dérivés de la phénylamine au type de la benzine, car la phénylamine est à la benzine ce que l'acide oxybenzamique est à l'acide benzoïque (la phénylamine s'obtient par réduction de la nitrobenzine, tout comme l'acide oxybenzamique s'obtient par réduction de l'acide nitrobenzoïque). On pourrait alors envisager le corps $C^{12}H^9Br^2Az^3$ comme un dérivé de deux molécules de benzine bromée par la substitution de Az à H^3 et H^3Az à H, et lui donner la formule suivante :

$$\left.\begin{array}{l} C^6(H^3Az^2)Br \\ C^6(H^4,H^2Az)Br \end{array}\right\}$$

qui serait rigoureusement comparable à la formule admise par M. Griess pour l'acide diazobenzoamidobenzoïque. Il n'est guère nécessaire de dire que nous ne regardons pas cette formule comme préférable à celle de M. Griess citée plus haut, où l'azote fonctionne comme élément triatomique, mais uniquement pour démontrer que la considération des corps qui font le sujet de cette communication ne fournit aucune base pour l'opinion que l'atomicité de l'azote est variable.

Nous devons ajouter que M. Griess voit dans l'action exercée par les hydracides (voir *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 91) sur les nouvelles combinaisons qu'il a découvertes une preuve additionnelle que ces corps contiennent deux atomes d'azote à titre de remplaçants de deux atomes d'hydrogène. Par exemple, l'acide chlorhydrique agit sur l'acide diazobenzoamidobenzoïque selon l'équation

$$\underset{\text{Acide diazobenzoamidobenzoïque.}}{C^{14}H^{11}Az^3O^4} + HCl = \underset{\text{Acide chlorobenzoïque.}}{C^7H^5ClO^2} + \underset{\text{Acide oxybenzamique.}}{C^7H^7AzO^2} + Az^2.$$

M. Griess ne voit ici que la simple substitution équivalente de HCl (équivalant à H^2) à Az^2. Cette interprétation nous paraît inadmissible ; car si les deux atomes d'azote qui deviennent libres dans cette réaction jouaient en réalité dans le composé primitif le rôle de deux atomes monoatomiques, on ne saurait expliquer le dédoublement que ce corps éprouve quand on les remplace par Cl, c'est-à-dire par deux atomes également monoatomiques. G. C. F.

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 1011. Mai 1861.

Digitized by Google

Le composé cristallin dans lequel le liquide se solidifie en se refroidissant est difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante, du sein de laquelle il se dépose, par le refroidissement, en magnifiques écailles blanches d'un éclat soyeux qu'une nouvelle cristallisation fournit à l'état de pureté parfaite.

Sa formule est : $C^7H^{14}Az^4O^3$.

L'urée a donc fixé simplement 2 molécules d'éther cyanique.

La nouvelle substance se dissout dans les acides dilués, mais pas plus que dans l'eau; elle est facilement soluble dans la potasse à froid, et par l'addition d'un acide elle se précipite de cette solution; la potasse en ébullition la décompose en ammoniaque, éthylamine et acide carbonique :

$$C^7H^{14}Az^4O^3 + 3H^2O = 2H^3Az + 2C^2H^7Az + 3CO^2.$$

La formation de ce corps révèle le caractère diatomique de l'urée qui, s'unissant généralement à 1 molécule d'un acide, fixe dans ce cas 2 molécules d'acide éthylcyanique. Le nouveau corps correspond à 4 molécules d'ammoniaque :

$$C^7H^{14}Az^4O^3 = \left\{\begin{matrix}(CO)''^3\\(C^2H^5)^2\\H^4\end{matrix}\right\}Az^4;$$

il se présente alors comme tétramine, comme une urée d'un ordre supérieur analogue aux urées des bases diatomiques étudiées récemment par M. Volhard.

La formule de ce composé représente aussi le sel ammoniacal de l'acide diéthylcyanurique

$$C^7H^{14}Az^4O^3 = \left\{\begin{matrix}[(CAz)'''\\(C^2H^5)^2\\(H^4Az)\end{matrix}\right\}O^3.$$

Toutefois, ce n'est pas un sel ammoniacal proprement dit; car les acides n'en séparent pas d'acide diéthylcyanurique.

L'eau-mère de cette préparation contient le cyanurate d'éthyle et l'urée éthylique.

Recherches sur les bases phosphorées. — Action de la triéthylphosphine sur les produits de substitution du gaz des marais,
par **M. A. W. HOFMANN** (1).

La formation de bases diatomiques par l'action de la triéthylphosphine sur le dibromure d'éthylène suggérait naturellement l'idée d'é-

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 947. Mai 1861.

Digitized by Google

tudier la manière dont se comporteraient les bases phosphorées avec les nombreux dérivés bromés de la série éthylénique. La triéthylphosphine réagit sur eux avec énergie, mais les réactions sont très-complexes, les produits de substitution bromés peuvent perdre du brome ou de l'acide bromhydrique en donnant lieu à la formation des bromures de triéthylphosphine et de triéthylphosphonium en même temps qu'à des composés secondaires phosphoniques peu intéressants.

L'auteur, soit seul, soit avec M. Cahours, avait étudié antérieurement l'action de la triéthylphosphine sur le chloroforme CCl^3H et sur le chlorure de méthyle CH^3Cl; il examine dans ce travail l'action de la triéthylphosphine sur les deux autres dérivés chlorés par substitution du gaz des marais.

Le dichlorure de méthylène CH^2Cl^2 agit énergiquement sur la triéthylphosphine; mis en contact à équivalents égaux et digérés à 100°, ces deux corps donnent de beaux cristaux de chlorure de triéthylphosphonium chlorométhylique,

$$(C^2H^5)^3P + CH^2Cl^2 = [(CH^2Cl)(C^2H^5)^3P]Cl. \quad (1).$$

Ce chlorure produit avec le chlorure de platine un sel double magnifiquement cristallisé en aiguilles et peu soluble dans l'eau. Il peut fixer un second équivalent de triéthylphosphine, mais on n'a pas réussi à analyser ce dernier, parce qu'il est immédiatement décomposé par l'eau. Les produits de sa décomposition ne laissent aucun doute sur la nature diatomique de ce corps et sur sa formule, qui doit être :

$$\left[(CH^2)''\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^3P\\(C^2H^5)^3P\end{matrix}\right.\right]''Cl^2.$$

La solution de ce corps fournit avec le dichlorure de platine le sel platinique de méthyltriéthylphosphonium et celui de l'oxyde de triéthylphosphine.

L'équation suivante représente la transformation du dichlorure de diphosphonium sous l'influence de l'eau.

$$\left[(CH^2)''\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^3P\\(C^2H^5)^3P\end{matrix}\right.\right]''Cl^2 + \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = [(CH^3)(C^2H^5)^3P]Cl + (C^2H^5)^3PO + HCl.$$

Le diiodure de méthylène se comporte comme le dichlorure; mais il n'en est pas de même du dibromure obtenu par l'action du brome sur le diiodure, réactions sur lesquelles l'auteur reviendra.

L'action de la triéthylphosphine sur le chlorure CCl^4 est si énergique

(1) C = 12; H = 1; O = 16.

Digitized by Google

qu'il convient d'opérer dans l'acide carbonique pour prévenir l'inflammation de la base phosphorée, et de se servir d'appareils spéciaux pour faire graduellement le mélange ou qu'il faut diminuer la force de la réaction en employant la dissolution des deux liquides dans l'éther anhydre.

Le produit de la réaction est une substance blanche, cristalline, déliquescente, se dissolvant dans l'eau avec dégagement de chaleur et donnant lieu à une solution très-acide. Avec le chlorure de platine cette solution fournit un précipité cristallin, très-peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant; ce précipité est le sel de nonéthylphosphonium formylique :

$$C^{19}H^{46}P^3Pt^3Cl^9 = \left[(CH)''' \begin{cases} (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \end{cases}\right]''' Cl^3,3PtCl^2.$$

L'eau-mère donne des aiguilles orangées :

$$C^7H^{17}PPtCl^4 = [(CH^2Cl)(C^2H^5)^3P]Cl,PtCl^2.$$

Le liquide duquel ce sel se dépose fournit des quantités considérables d'oxyde de triéthylphosphine.

Les substances formées dans la réaction précédente sont des dérivés secondaires qui doivent leur origine à l'action de l'eau sur les composés formés directement par l'union de la triéthylphosphine avec le tétrachlorure de carbone, comme le prouvent le grand dégagement de chaleur et la production d'acide chlorhydrique qui existe libre dans la solution.

Le produit direct de cette action n'a pu être analysé; mais son mode de décomposition montre que c'est un mélange de deux chlorures qui ont pour formules :

$$C^{25}H^{60}P^4Cl^4 = \left\{ C'''' \begin{matrix} (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \end{matrix} \right\}'''' Cl^4$$

et $$C^{19}H^{45}P^3Cl^4 = \left[(CCl)''' \begin{matrix} (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P \end{matrix}\right]''' Cl^3.$$

Le premier, c'est-à-dire le composé de tétraphosphonium, soumis à l'action de l'eau, donne le sel de triphosphonium formylique, l'oxyde de triéthylphosphine et l'acide chlorhydrique.

Le second, c'est-à-dire le sel de triphosphonium chlorocarboné, fournit avec l'eau le composé de monophosphonium chlorométhylique, l'oxyde de triéthylphosphine et l'acide chlorhydrique.

Des faits précédemment exposés on peut tirer cette conséquence que

Digitized by Google

le nombre de molécules de triéthylphosphine qui, dans des circonstances favorables, peut être fixé par les dérivés chlorés du gaz des marais, est déterminé par le nombre des équivalents de chlore contenus dans ces substances. Toutefois, il n'est pas nécessaire que ces corps assimilent le maximum de molécules représenté par ces nombres. Ainsi le dichlorure de méthylène peut fixer soit 1, soit 2 molécules de base phosphorée, la formation de la base diatomique éphémère étant précédée de celle du composé de monophosphonium chlorométhylique plus stable. On observe des phénomènes semblables dans l'action du chloroforme et du tétrachlorure de carbone.

Les composés précédemment décrits ne sont pas les seuls produits de ces réactions. En changeant les proportions relatives des agents, on forme d'autres bases chlorées de phosphonium qui se ressemblent tellement qu'on n'est pas parvenu à les séparer; toutefois l'auteur a reconnu le principe qui régit leur formation, et les résultats de ces recherches peuvent se résumer en quelques formules.

Les dérivés chlorés du gaz des marais présentent vis-à-vis des bases phosphorées les caractères de l'acide chlorhydrique. Le produit monochloré offre la capacité de saturation de 1 molécule d'acide chlorhydrique; le produit dichloré, celle de 1 ou de 2 molécules; le produit trichloré, celle de 1, 2 ou de 3 molécules; enfin le produit tétrachloré, celle de 1, 2, 3 ou de 4 molécules.

Les formules rationnelles suivantes expriment à ce point de vue l'action de ces corps chlorés sur la triéthylphosphine.

$$\begin{array}{lllll}
CH^3Cl & = (CH^3)' & Cl & & \\
CH^2Cl^2 & = (CH^2Cl)'Cl & = (CH^2)'' & Cl^2 & \\
CHCl^3 & = (CHCl^2)'Cl & = (CHCl)''Cl^2 & = (CH)'''Cl^3 & \\
C\ Cl^4 & = (CCl^3)'\ Cl & = (CCl^2)''\ Cl^2 & = (CCl)'''Cl^3 & = C''''Cl^4.
\end{array}$$

Elles font voir que le chlorure de méthyle ne peut donner en réagissant sur la triéthylphosphine qu'un seul sel, que le dichlorure de de méthylène en peut produire deux, le chloroforme trois, et le tétrachlorure de carbone quatre.

Recherches sur les bases phosphorées, par **M. A. W. HOFMANN** (1).

Dérivés sulfurés de la triéthylphosphine. L'auteur a, dans ses recherches antérieures, signalé l'existence d'un corps rouge violacé magnifique.

$$C^7H^{15}PS^2 = (C^2H^5)^3P,CS^2 \text{ (2)},$$

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 835. Avril 1861.

(2) H = 1; O = 16; S = 32; C = 12.

Digitized by Google

formé par l'action du sulfure de carbone sur la triéthylphosphine. Comme la triméthylphosphine donne un corps analogue et que les monarsines et les monostibines ne sont pas attaquées par le sulfure de carbone, ce dernier corps devient un réactif précieux pour les bases phosphorées. Inversement la triéthylphosphine peut être employée très-avantageusement dans la recherche de très-petites quantités de sulfure de carbone; la plus faible proportion de ce sulfure contenu dans la benzine retirée du goudron de houille et dans le gaz de l'éclairage peut être reconnue ainsi sans difficulté.

La combinaison précédente, exposée avec de l'eau dans des tubes scellés à une température de 100°, se transforme peu à peu en aiguilles blanches dans lesquelles on reconnaît facilement le sulfure de triéthylphosphine; si l'on ouvre les tubes avant que la transformation des cristaux rouges soit complète, on constate que du sulfure de carbone se trouve mis en liberté; si, au contraire, la transformation est complète, il se dégage de l'acide sulfhydrique et de l'acide carbonique qui sont des produits secondaires provenant de l'action de l'eau sur le sulfure de carbone mis en liberté.

Le liquide dont se séparent les cristaux de sulfure de triéthylphosphine, possède une réaction franchement alcaline qui est due à une formation d'hydrate de méthyltriéthylphosphonium et d'oxyde de triéthylphosphine qui accompagne le sulfure. L'équation suivante exprime la réaction dont il s'agit :

$$\underset{\text{Cristaux rouges.}}{4[(C^2H^5)^3P,CS^2]} + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \underset{\text{Sulfure de triéthylphosphine.}}{2\,[(C^2H^5)^3PS]} + \underset{\text{Oxyde de triéthylphosphine.}}{(C^2H^5)^3PO}$$

$$+ \underset{\text{Hydrate de méthyltriéthylphosphonium.}}{[CH^3(C^2H^5)^3P]\left.\begin{matrix}H\\P\end{matrix}\right\}O} + 3CS^2.$$

Quand on laisse refroidir les tubes où la digestion s'était opérée avant que la transformation soit achevée, on observe de petits cristaux jaunes disséminés dans le mélange d'aiguilles blanches et rouges; leur insolubilité dans l'éther permet de les séparer facilement du sulfure de triéthylphosphine; ils s'obtiennent purs par des cristallisations dans l'alcool bouillant, mais il ne faudrait pas continuer l'ébullition pendant quelque temps, car ils se décomposeraient. Cette substance se détruit en effet à 100°, et il faut pour l'analyser la dessécher dans le vide sur l'acide sulfurique. Elle renferme $C^8H^{17}PS^3$.

Sa formation est due à l'action de l'hydrogène sulfuré, car le com-

Digitized by Google

posé rouge étant mis en digestion à 100° avec une solution saturée d'hydrogène sulfuré dans des tubes scellés, est rapidement et aisément transformé en cette matière.

$$\underset{\text{Cristaux rouges.}}{2C^7H^{15}PS^2} + H^2S = \underset{\text{Sulfure.}}{C^6H^{15}PS} + \underset{\text{Cristaux jaunes.}}{C^8H^{17}PS^3}.$$

L'auteur pense qu'on peut considérer ces cristaux comme dérivés d'un acide sulfocarbonique $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}CS^3$ où 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par le radical monoatomique CH^3S; ils seraient dans ce cas le sel primaire à triéthylphosphonium de l'acide sulfométhyl-sulfocarbonique *moins* 1 molécule d'hydrogène sulfuré.

$$\left.\begin{matrix}CH^3S\\[(C^2H^5)^3HP]\end{matrix}\right\}CS^3 - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}CH^2S\\(C^2H^5)^3P\end{matrix}\right\}CS^2.$$

Cette hypothèse est justifiée par ce fait que l'ébullition de sa solution aqueuse détruit le corps jaune en dégageant du sulfure de carbone et en donnant un liquide à réaction faiblement alcaline qui fournit avec les acides des sels bien cristallisés et notamment un iodure,

$$C^7H^{18}PSI = [(CH^3S)(C^2H^5)^3P]I.$$

Ce corps est l'iodure d'un triéthylphosphonium sulfométhylique dont dérivation du composé jaune se comprend sans difficulté, car on a :

$$(CH^2S)(C^2H^5)^3P,CS^2 + \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = CS^2 + \left\{\begin{matrix}[(CH^3S)(C^2H^5)^3P]\\H\end{matrix}\right\}O.$$

L'auteur n'a pu isolèr de nouveau l'hydrate de cet iodure. Traité par l'oxyde d'argent, le composé perd son iode, mais son soufre est attaqué en même temps, et il se forme de la triéthylphosphine en abondance, ainsi que d'autres produits de décomposition.

Séparation des bases éthylées, par **M. A. W. HOFMANN** (1).

On sait que l'action de l'ammoniaque sur l'iodure d'éthyle donne naissance simultanément à quatre bases éthylées selon les équations suivantes :

$$H^3Az + C^2H^5I = \underset{\substack{\text{Iodure}\\\text{d'éthylammonium.}}}{[(C^2H^5)H^3Az]I},$$

$$2H^3Az + 2C^2H^5I = \underset{\substack{\text{Iodure de diéthyl-}\\\text{ammonium.}}}{[(C^2H^5)^2H^2Az]I} + H^4AzI,$$

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. XI, p. 66, n° 42. Novembre 1860. Et *Comptes rendus*, T. LII, p. 902. Mai 1861.

Digitized by Google

$$3H^3Az + 3C^2H^5I = \underset{\text{Iodure de triéthyl-ammonium.}}{[(C^2H^5)^3HAz]I} + 2H^4AzI,$$

$$4H^3Az + 4C^2H^5I = \underset{\text{Iodure de tétréthyl-ammonium.}}{[(C^2H^5)^4\ Az]I} + 3H^4AzI.$$

Ce mélange d'iodures, lorsqu'il est soumis à l'action de la potasse, donne de l'ammoniaque, de l'éthylamine, de la diéthylamine et de la triéthylamine, l'hydrate de tétréthylammonium qui est mis en liberté se dédoublant en éthylène, en triéthylamine et en eau. La séparation des trois ammoniaques éthylées présente de grandes difficultés. Il est impossible de les séparer complétement les unes des autres par distillation fractionnée, quoique leurs points d'ébullition ne soient point très-rapprochés ; car

L'éthylamine bout à	18°
La diéthylamine à	57°,5
La triéthylamine à	91°

Voici une méthode qui permet d'effectuer cette séparation d'une manière très-nette. Elle consiste à soumettre le mélange des trois bases anhydres à l'action de l'éther oxalique. Par ce traitement, l'éthylamine est convertie en *diéthyloxamide*, beau corps cristallin peu soluble dans l'eau, la diéthylamine en *diéthyloxamate d'éthyle*, liquide bouillant à une température élevée, tandis que la triéthylamine reste inaltérée.

Les équations suivantes représentent les deux premières réactions :

$$(1)\quad \underset{\text{Éther oxalique.}}{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2} + 2\underset{\text{Éthylamine.}}{\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right]} = \underset{\text{Diéthyloxamide.}}{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2} = 2\underset{\text{Alcool.}}{\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right]}$$

$$(2)\quad \underset{\text{Éther oxalique.}}{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Diéthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Diéthyloxamate d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''(C^2H^5)^2Az\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O.}$$

Ainsi, lorsqu'on distille au bain-marie le produit de la réaction du mélange des trois bases anhydres sur l'oxalate d'éthyle, on obtient de la triéthylamine pure.

Le résidu se prend en une masse fibreuse de diéthyloxamide imprégnée d'un liquide huileux. On purifie cette masse cristalline en la faisant dissoudre dans l'eau bouillante.

Distillés avec de la potasse, ces cristaux donnent de l'éthylamine pure. Quant au liquide huileux, il constitue le diéthyloxamate d'éthyle. On le refroidit à 0°, température à laquelle il laisse déposer encore quelques

Digitized by Google

cristaux, puis on le distille. Le point d'ébullition monte rapidement à 260°. En distillant avec de la potasse ce qui passe à cette température, on obtient de la diéthylamine pure.

Recherches sur la constitution de la narcotine et de ses produits de décomposition, par MM. A. MATTHIESSEN et G. C. FOSTER (1).

Composition de la narcotine et de la cotarnine. — D'après les analyses de MM. Wöhler et Blyth, on exprime généralement la composition de la narcotine par la formule :

$$C^{23}H^{25}AzO^{7} \text{ (2).}$$

MM. Wertheim et Hinterberger ayant annoncé depuis qu'il existait probablement diverses espèces de narcotine, les auteurs ont cru devoir établir la composition de cette base par de nouvelles analyses. D'après eux, cette composition est représentée par la formule :

$$C^{22}H^{23}AzO^{7}.$$

On sait que par l'action des corps oxydants la narcotine se dédouble en cotarnine et en acide opianique. MM. Matthiessen et Foster, ayant été conduits par leurs analyses à attribuer à la cotarnine la formule :

$$C^{12}H^{13}AzO^{3},$$

représentent le dédoublement dont il s'agit par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Narcotine.}}{C^{22}H^{23}AzO^{7}} + O = \underset{\text{Acide opianique.}}{C^{10}H^{10}O^{5}} + \underset{\text{Cotarnine.}}{C^{12}H^{13}AzO^{3}}.$$

Décomposition de l'acide opianique. — L'acide opianique est facilement décomposé lorsqu'on le chauffe avec de l'acide iodhydrique concentré ; il ne se dépose point d'iode, mais il se forme de l'iodure de méthyle en quantité considérable et en même temps une substance fixe non encore étudiée.

Lorsqu'on chauffe l'acide opianique avec une solution concentrée de potasse, il se dédouble en méconine et en acide hémipinique. On a trouvé que ces substances sont formées dans des proportions qui correspondent à l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide opianique.}}{2C^{10}H^{10}O^{5}} = \underset{\text{Méconine.}}{C^{10}H^{10}O^{4}} + \underset{\text{Acide hémipinique.}}{C^{10}H^{10}O^{6}}.$$

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XI, p. 85. Décembre 1860.
(2) C = 12 ; H = 1 ; O = 16.

Digitized by Google

La méconine ainsi produite possède tous les caractères qui ont été attribués par les chimistes à celle obtenue par d'autres procédés. L'acide iodhydrique la décompose comme il décompose l'acide opianique, en donnant de l'iodure de méthyle et une substance très-altérable, dont la nature n'a pas encore été déterminée.

Action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique. — Lorsqu'on chauffe l'acide hémipinique avec de l'acide iodhydrique concentré, il se dédouble en iodure de méthyle, acide carbonique et un acide de la formule

$$C^7H^6O^4.$$

Cet acide s'est montré identique avec l'acide carbohydroquinonique, récemment obtenu par M. Hesse, par l'action du brome sur l'acide quinique. Il se dédouble, en effet, lorsqu'on le chauffe, en acide carbonique et en hydroquinone. Avec le perchlorure de fer, il donne une coloration bleue intense. Il prend naissance aux dépens des éléments de l'acide hémipinique, en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Acide hémipinique.}}{C^{10}H^{10}O^6} + 2HI = 2CH^3I + CO^2 + C^7H^6O^4.$$

La formule de l'acide hydrocarboquinonique lui assigne une place dans la série suivante de corps homologues, du moins d'après leur composition :

Acide pyromellique	$C^5H^2O^4$,
— chloranilique	$C^6(H^2Cl^2)O^4$,
— carbohydroquinonique	$C^7H^6O^4$,
— orsellique	$C^8H^8O^4$,
— éverninique	$C^9H^{10}O^4$.
— vératrique	

L'acide hydrocarboquinonique sert pareillement de lien entre l'acide gallique et les acides benzoïque et salicylique, comme le montre le tableau suivant :

Essence d'amandes amères	C^7H^6O,
Acide benzoïque	$C^7H^6O^2$,
— salicylique	$C^7H^6O^3$,
— carbohydroquinonique	$C^7H^6O^4$,
— gallique	$C^7H^6O^5$,
— tannoxylique (?)	$C^7H^6O^6$.

Il est remarquable de voir que l'acide salicylique et l'acide gallique donnent avec le perchlorure de fer des colorations qui ressemblent beaucoup à celle que produit l'acide carbohydroquinonique.

Action de l'acide nitrique étendu sur la cotarnine. — En chauffant dou-

Digitized by Google

cement de la cotarnine avec de l'acide nitrique étendu, on obtient de l'acide cotarnique et du nitrate de méthylamine.

L'acide cotarnique se dissout facilement dans l'eau en donnant une solution qui réagit fortement sur le papier de tournesol; il se dissout difficilement dans l'alcool et est précipité par l'éther de sa solution alcoolique. Avec le perchlorure de fer il ne donne pas de coloration; avec l'acétate de plomb il donne un précipité blanc insoluble dans un excès d'acétate. Avec le nitrate d'argent il donne un précipité légèrement soluble dans l'eau chaude. Le sel d'argent renferme

$$C^{11}H^{10}Ag^2O^5.$$

L'acide cotarnique est donc bibasique, et se forme selon l'équation suivante :

$$\underset{\text{Cotarnine.}}{C^{12}H^{13}AzO^3} + 2H^2O + AzHO^3 = \underset{\text{Acide cotarnique.}}{C^{11}H^{12}O^5} + \underset{\text{Nitrate de méthylamine.}}{Az(AzCH^6)O^3}.$$

Il est possible que la substance obtenue par M. Anderson en traitant la narcotine par l'acide nitrique, et nommée par lui *hydrate de méconine* (1), soit identique avec l'acide cotarnique.

Quoi qu'il en soit, la décomposition de la cotarnine en acide cotarnique et en méthylamine, telle qu'elle est exprimée par l'équation précédente, montre que le premier corps appartient à la classe des imides, car ces corps sont les seuls qui, en prenant 2 atomes d'eau, donnent un acide bibasique et de l'ammoniaque ou un de ses dérivés. Si l'on voulait exprimer par une formule typique les relations qui existent entre l'acide cotarnique et la cotarnine, il faudrait représenter la composition de ces corps par les formules

$$\underset{\text{Acide cotarnique.}}{\left.\begin{matrix}(C^{11}H^{10}O^3)'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2} \quad \text{et} \quad \underset{\text{Méthylcotarnimide (cotarnine).}}{\left.\begin{matrix}(C^{11}H^{10}O^3)'' \\ CH^3\end{matrix}\right\}Az.}$$

Quant à la narcotine, il serait prématuré de chercher à exprimer sa constitution par une formule rationnelle. Voici pourtant une expérience qui semble intéressante à ce point de vue. En distillant 20 grammes de narcotine avec de l'acide iodhydrique concentré, on a obtenu 19 grammes d'iodure de méthyle pur. Cette quantité correspond à 3 atomes d'iodure de méthyle pour 1 atome de narcotine. Celle-ci renferme donc 3 atomes de méthyle, et lorsqu'on la distille avec de la potasse caustique, elle peut donner, suivant les conditions de l'expé-

(1) Gerhardt, *Traité de Chimie*, T. IV, p. 80.

Digitized by Google

rience, de l'ammoniaque, de la méthylamine, de la diméthylamine ou de la triméthylamine. Ces faits tendent à infirmer l'opinion émise par M. Wertheim concernant l'existence d'une éthylnarcotine et d'une propylnarcotine, parmi les échantillons de narcotine de commerce. L'opinion émise par ce chimiste était fondée sur le fait de la formation des bases volatiles C^2H^7Az et C^3H^9Az lorsqu'on distille la narcotine avec de la potasse caustique. M. Wertheim supposait que ces bases étaient de l'éthylamine et de la propylamine. L'expérience précédente fait voir que ce sont leurs isomères, la diméthylamine et la triméthylamine.

Décomposition spontanée de l'alloxane, par **M. W. HEINTZ** (1).

M. Heintz ayant eu entre les mains un flacon contenant de l'alloxane préparée depuis quinze ou vingt ans et complétement décomposée, a examiné les produits qui avaient pris naissance.

Il a reconnu parmi ces produits l'*acide oxalique*, l'*acide oxalurique*, l'*ammoniaque* et l'*urée*, cette dernière en quantité très-notable. Il y avait en outre un corps peu soluble dans l'eau bouillante, se déposant par le refroidissement en petites tables hexagonales allongées, différant de tous les corps connus de la série urique, mais sur lequel il n'a été possible, vu la petite quantité de matière, de faire que quelques essais qualitatifs. Ce corps se dissout sans effervescence dans l'acide azotique; après évaporation, le résidu n'est pas coloré en pourpre par l'ammoniaque. La potasse le dissout avec dégagement d'ammoniaque, et l'acide chlorhydrique précipite ensuite de la solution des cristaux microscopiques en aiguilles groupées ou en prismes aplatis. Il se dissout, sans dégagement de gaz, dans l'acide sulfurique concentré chaud; l'addition d'une certaine quantité d'eau ne le précipite qu'à la longue et incomplétement sous forme de petits cristaux nets et très-réfringents. Il donne avec les solutions d'argent un précipité blanc, ne noircissant pas à chaud, même en présence de l'ammoniaque.

Remarques additionnelles relatives à la note sur la décomposition spontanée de l'alloxane, par **M. W. HEINTZ** (2).

C'est seulement après l'impression de la note précédente que M. Heintz a eu connaissance d'un travail de M. Baumert sur la décomposition spontanée de l'alloxane, travail publié par M. G. von Rath dans ses

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 436. 1860. N° 11.
(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXII, p. 79. 1861. N° 1.

Digitized by Google

Contributions à la cristallographie (1), et d'après lequel les produits de la décomposition spontanée de l'alloxane sont l'acide parabanique, l'alloxantine et l'acide carbonique.

M. Heintz avait étudié les produits d'une décomposition très-avancée; M. Baumert, au contraire, ceux qui résultent d'une altération beaucoup moins complète. En réunissant les faits observés par lui et ceux publiés par M. Baumert, il pense que la marche de la décomposition est la suivante : d'abord l'alloxane se dédouble en acide carbonique, alloxantine et acide parabanique; l'alloxantine formée se transforme par oxydation en alloxane, et celle-ci fournit de nouveau de l'alloxantine et de l'acide parabanique jusqu'à ce que toute la masse soit passée à l'état d'acide parabanique. Cet acide se combine lentement avec de l'eau pour former de l'acide oxalurique, qui lui-même se scinde à la longue en acide oxalique et urée. Une partie de l'urée donne du carbonate d'ammoniaque, dont la base se combine avec les acides oxalique et oxalurique.

M. Heintz a en effet trouvé de l'alloxantine, de l'acide parabanique, de l'acide oxalique et de l'urée dans une alloxane partiellement décomposée.

Nouvelle méthode pour le dosage de l'acide tannique, par M. K. HAMMER (2).

On s'est servi déjà de la densité des solutions d'acide tannique pour déterminer la quantité d'acide qu'elles renferment. Cette méthode n'est applicable que dans le cas de solutions pures. M. Hammer propose un moyen qui permet de l'employer quand l'acide tannique, comme cela arrive presque toujours, est accompagné d'autres substances.

Pour cela, il commence par prendre la densité du liquide dans l'état où il se trouve. Il précipite ensuite l'acide tannique en agitant la solution avec de la peau réduite en poudre au moyen d'une lime, et détrempée après le pesage, puis exprimée dans un nouet de toile. Il emploie 4 parties de peau pour 1 partie d'acide tannique que l'on présume exister dans la liqueur d'après son titre apparent.

Après l'opération, il prend une seconde fois la densité du liquide, et la différence des titres correspondant à ces deux densités donne le titre réel.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 94.
(2) *Journal für pracktische Chemie*, T. LXXI, p. 159. 1860. N° 19.

Digitized by Google

Les densités à 15° des solutions pures d'acide tannique renfermant de 1 à 10 % d'acide, sont données par le tableau suivant :

Acide tannique, pour 100 parties.	Densité à 15°
1	1,0040
2	1,0080
3	1,0120
4	1,0160
5	1,0201
6	1,0242
7	1,0283
8	1,0325
9	1,0367
10	1,0409

Sur la question relative au mode de formation de certaines matières azotées, par M. DUSART (1).

L'auteur a annoncé dès 1856 qu'en chauffant en vases clos, à 150° environ, du glucose, du sucre de lait ou de l'amidon avec de l'ammoniaque on obtenait une matière précipitable par l'alcool en filaments élastiques et donnant par le tannin une matière imputrescible : il a pu fixer ainsi jusqu'à 14 % d'azote ; le produit avait les propriétés physiques du gluten.

CHIMIE ANIMALE.

Sur la formation artificielle du sucre avec les cartilages, par MM. G. FISCHER et C. BÖDEKER (2).

Les premières observations sur ce sujet ont été faites par M. Bödeker pendant l'été de 1854. En faisant bouillir avec des acides minéraux les cartilages des fausses côtes et ceux de la trachée-artère ainsi que la chitine des élytres des hannetons, il a réussi à obtenir une matière sucrée, réduisant avec la plus grande facilité les oxydes de cuivre et d'argent en présence d'un alcali. Mais dans l'état impur où elle a été

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 974. Mai 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 111. [Nouv. sér., T. XLI.] Janvier 1861.

Digitized by Google

obtenue, cette matière sucrée n'était pas fermentescible, et l'auteur n'a pas pu affirmer qu'elle fût identique avec le glucose. Ayant repris ces expériences avec M. Fischer, il est arrivé à un résultat plus décisif.

Les cartilages des fausses côtes de six cadavres ont été soigneusement débarrassés de tissu cellulaire, coupés en tranches très-minces et épuisés par l'acide chlorhydrique froid et étendu. Ils ont été soumis ensuite à une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce qu'une petite portion du liquide, rendue alcaline, réduisit fortement la liqueur de Fehling.

La liqueur acide a été étendue d'eau, filtrée et mise en digestion avec la litharge en poudre fine ; la solution filtrée a été évaporée au bain-marie en consistance sirupeuse, puis additionnée d'alcool aussi longtemps qu'il s'est formé un précipité.

La liqueur alcoolique brune a été précipitée par le sous-acétate de plomb, qui a séparé une partie du sucre seulement; la plus grande partie de ce corps a été précipitée par l'addition d'ammoniaque à la solution plombique. Le précipité a été décomposé par l'hydrogène sulfuré ; la liqueur filtrée réduisait non-seulement, en présence des alcalis, les oxydes de cuivre et d'argent, mais encore l'hydrate blanc d'oxyde de bismuth, qui se colorait rapidement en noir.

L'acide chlorhydrique contenu dans cette liqueur ayant été neutralisé par le carbonate de soude, et le tout ayant été évaporé convenablement au bain-marie, on a obtenu un liquide qui a fermenté après l'addition de levûre. On a constaté la présence de l'alcool dans le liquide fermenté.

Le fait de la formation du sucre fermentescible par le dédoublement de la chondrine sous l'influence des acides étant établi par les expériences précédentes, les auteurs se sont proposé de résoudre les questions suivantes : premièrement, si l'ingestion de la chondrine (en gelée) détermine une augmentation de la quantité de sucre normalement contenu dans les urines, et en second lieu si l'azote de la chondrine est éliminé sous forme d'urée. Les expériences qu'ils ont entreprises à ce sujet les portent à répondre par l'affirmative à ces deux questions.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALE.

Remarques sur un nouveau métalloïde, par **M. William CROOKES** (1).

M. William Crookes vient de publier les nouvelles recherches qu'il a entreprises sur le métalloïde (2) découvert par lui dans certains dépôts sélénifères et tellurifères provenant de la fabrication de l'acide sulfurique, et pour lequel il propose provisoirement le nom de *thallium*, dérivé du grec θαλλός (bourgeon), à cause de la raie verte qu'il produit dans le spectre.

Ce métalloïde n'a pu être retrouvé par M. Crookes dans aucun des minerais sélénifères et tellurifères examinés par lui jusqu'ici; mais deux ou trois échantillons de soufre natif, ceux entre autres qui proviennent de Lipari, lui en ont fourni une certaine quantité; ces derniers surtout en renfermaient une proportion telle que si la masse de soufre extraite de cette localité présente la même composition, elle pourra être aisément employée à produire le thallium en quantité. M. Crookes a pareillement trouvé des traces de ce métalloïde dans un soufre brut provenant de la distillation de certaines pyrites d'Espagne.

La meilleure manière pour obtenir le thallium est la suivante : On pulvérise finement la matière première (dépôts sélénifères ou soufre natif); on la mêle avec son poids de carbonate de soude sec et la moitié de son poids de nitre; lorsque le mélange est intime, on le projette, par petites quantités, dans un creuset chauffé au rouge. Tout ayant été ajouté, on maintient au rouge jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille, puis on la coule sur une plaque de fer. Après refroidissement on pulvérise et on épuise par l'eau bouillante, de manière à enlever toutes les matières solubles; on filtre, on traite la liqueur par un excès d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque; on fait bouillir et on recueille les sulfures sur un filtre : ceux-ci sont alors soumis à l'action d'une solution bouillante de 1 partie de cyanure de potassium du commerce pour 8 parties d'eau, jusqu'à ce que cette solution ne dissolve plus rien. Le résidu est recueilli sur un filtre, bien lavé, puis dissous dans l'eau régale; la solution étendue, filtrée s'il est nécessaire, est traitée par l'ammoniaque, puis par l'oxalate d'ammo-

(1) *Chemical News*, nº 76, p. 303. Mai 1861.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 211.

Digitized by Google

niaque, et soumise à l'ébullition; après une nouvelle filtration la liqueur est additionnée d'hydrogène sulfuré. En soumettant alors à l'ébullition cette liqueur dans laquelle on a soin de maintenir l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré en excès, on voit se former un précipité brun, qui peu à peu se dépose sous la forme d'une poudre dense; on recueille celle-ci, et on la lave avec soin.

Une portion, si minime qu'elle soit, de cette substance produit dans le spectre une ligne verte d'une intensité et d'une pureté qui permettent de la comparer à la ligne jaune du sodium. Aussi M. Crookes pense-t-il que cette poudre n'est autre chose que le thallium à l'état de pureté.

Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène, par M. C. F. SCHOENBEIN (1).

Action de l'oxygène sur l'hématoxyline. Les trois modifications de l'oxygène ont sur l'hématoxyline une action tout à fait semblable à celle qu'elles exercent sur l'acide pyrogallique, sur l'acide gallique et sur l'acide gallo-tannique (2). L'oxygène négatif libre ou combiné colore rapidement cette matière en brun rouge, puis en brun, et la décolore ensuite en la rendant fortement acide. L'eau oxygénée peut rester assez longtemps en présence avec elle sans être détruite et sans la modifier; c'est seulement à la longue que l'hématoxyline se colore en violet. L'oxygène neutre n'agit pas sur l'hématoxyline sèche; lorsque cette matière est en solution il l'oxyde, et l'on peut constater la production d'eau oxygénée lorsqu'on a agité rapidement dans un flacon d'un litre 100 grammes d'une solution d'hématoxyline renfermant un millième de ce corps et quelques gouttes de soude caustique, jusqu'au moment où la liqueur s'est colorée en rouge cerise, et qu'on a acidulé ensuite par l'acide sulfurique étendu.

Action de l'oxygène sur l'aniline. Ce qui vient d'être dit pour l'hématoxyline peut être répété pour l'aniline. L'oxygène négatif libre et les ozonides la transforment rapidement en une matière brune, résineuse, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'aniline, l'alcool et l'éther, et colorant ces liquides en rouge-brun. L'eau oxygénée n'exerce pas d'action sur l'aniline. L'oxygène ordinaire la résinifie assez rapidement à la lumière, et l'altère très-peu dans l'obscurité.

Sur l'azoperoxyde d'hydrogène (Stickwasserstoff-Superoxyd) *et sur les de-*

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 257. 1860. N° 21.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 241.

Digitized by Google

grés d'oxydation de l'azote. Lorsqu'on fait passer un courant de bioxyde d'azote dans une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, on obtient un liquide fortement acide qui bleuit énergiquement la teinture de gaïac, qui n'est pas coloré en bleu par l'acide chromique, et qui décompose l'iodure de potassium, avec mise en liberté d'iode, avec dégagement tumultueux de bioxyde d'azote et avec formation de nitrate de potasse. Ce liquide transforme aussi le cyanure jaune en cyanure rouge, et oxyde l'acide pyrogallique avec production de matières humiques, et toujours avec dégagement de bioxyde d'azote.

L'acide azotique n'est pas capable de produire les réactions qui viennent d'être indiquées, surtout à l'état de dilution où il pourrait exister dans la liqueur dont il s'agit. On ne peut pas les attribuer non plus à l'un des autres oxydes de l'azote. M. Schönbein pense que ces faits peuvent être expliqués en admettant qu'il se forme une combinaison directe du peroxyde d'hydrogène avec le bioxyde d'azote, dans laquelle le second atome d'oxygène du peroxyde d'hydrogène est modifié par la combinaison et se trouve non plus à l'état positif, mais à l'état négatif; la formule du corps nouveau serait donc $AzO^2 + HO,\bar{O}$.

La liqueur renferme en outre de l'acide azotique qui prend naissance par suite de la combinaison de l'oxygène de $HO,\bar{O}$ avec l'azoperoxyde d'hydrogène. Lorsqu'on ajoute une quantité suffisante d'eau oxygénée à la liqueur, elle cesse de produire les réactions indiquées plus haut; toutefois il se passe quelque temps avant que tout l'azoperoxyde d'hydrogène ait disparu, et, par les réactifs connus, on peut démontrer la présence simultanée de l'eau oxygénée et de la nouvelle combinaison azotée.

La solution d'azoperoxyde d'hydrogène se conserve assez longtemps, avec toutes ses propriétés, à l'abri de l'air et à une basse température Elle perd peu à peu du bioxyde d'azote, et en même temps ses propriétés oxydantes diminuent.

On obtient une liqueur tout à fait analogue à la précédente, et qui donne lieu aux mêmes réa ctions, en mélangeant de l'acide hypoazotique avec de l'eau, en quelque proportion que ce soit. Lorsqu'on a soin de verser l'acide hypoazotique goutte à goutte dans de l'eau bien refroidie, il n'y a presque pas de dégagement gazeux; dans ce cas, M. Schönbein admet que deux molécules d'acide hypoazotique et deux molécules d'eau se transforment en une molécule d'acide azotique AzO^5,HO et une molécule du composé AzO^2,HO^2.

Lorsqu'on agite une certaine quantité de la solution d'azoperoxyde d'hydrogène avec plusieurs fois son volume d'éther, la liqueur aqueuse

Digitized by Google

perd ses propriétés oxydantes. L'éther, après qu'on lui a enlevé avec un peu de potasse une petite quantité d'acide azotique mélangé, ne bleuit pas par l'acide chromique, et n'agit ni sur l'iodure de potassium, ni sur le ferrocyanure de potassium, ni sur l'acide pyrogallique, à moins qu'on n'y ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique, d'acide azotique ou d'acide sulfurique étendus ; alors l'action sur ces divers corps est tout à fait semblable à celle que produit la liqueur aqueuse primitive. Lorsqu'on agite l'éther avec des solutions alcalines, il y a production d'azotites. A l'abri de l'air, la solution éthérée ne s'altère pas; en contact avec l'oxygène pur ou avec l'air, elle devient peu à peu acide, par la formation d'acide azotique. On peut la distiller sans lui faire perdre ses propriétés.

Après avoir exposé ces faits fort curieux assurément, mais qu'on voudrait voir appuyés par des données analytiques précises, l'auteur termine par quelques considérations sur les oxydes de l'azote et sur l'état dans lequel se trouve l'oxygène qu'ils renferment.

Action de l'eau chargée d'acide carbonique sur le fer métallique, par **M. C. de HAUER** (1).

Le fer métallique très-divisé obtenu en réduisant, à l'aide de l'hydrogène, l'oxyde provenant de la calcination de l'oxalate de fer, se dissout rapidement dans l'eau chargée d'acide carbonique. La quantité maximum de fer que l'on ait pu dissoudre, en faisant passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique, sans aller au delà de la pression ordinaire, a été de 9.1 parties de carbonate de fer pour 10,000 parties d'eau. Cette quantité dépasse notablement celle que M. Bischof a pu mettre en solution en faisant passer un courant d'acide carbonique dans de l'eau tenant en suspension du fer spathique finement pulvérisé (6,07 de FeO,CO^2 pour 10,000 parties d'eau).

La solubilité du carbonate de fer paraît être diminuée par la présence des carbonates terreux et alcalins.

On pourra employer ce procédé pour préparer des eaux ferrugineuses susceptibles d'application en thérapeutique.

Action du chlore sur les oxydes métalliques, par **M. R. WEBER** (2).

Ayant essayé de préparer un acichloride d'arsenic par l'action du chlore sec sur l'acide arsénieux, M. Weber a obtenu, au lieu du corps

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 391. 1860. N° 22.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXII, p. 619. 1861. N° 4.

Digitized by Google

cherché, du chlorure d'arsenic, et une partie de l'acide arsénieux a été transformée en même temps en acide arsénique, qui lui-même a donné du chlorure d'arsenic à une température plus élevée. L'acide antimonieux s'est comporté d'une manière analogue. L'acide stannique et le peroxyde de fer ont été décomposés par le chlore à une température élevée.

Ayant poursuivi l'étude de l'action du chlore sur d'autres oxydes métalliques, l'auteur a reconnu que l'alumine et la silice elle-même sont transformées partiellement au rouge blanc en chlorures d'aluminium et de silicium, sans que l'action du chlore soit aidée par celle du charbon. Cette action est beaucoup plus faible sur la silice que sur l'alumine.

On sait déjà, par les expériences de Davy et par celles de Gay-Lussac et Thenard, que la baryte et la chaux sont transformées en chlorures avec ignition, lorsqu'on favorise le commencement de la réaction en chauffant la substance en un point presque au rouge.

La strontiane se comporte de même.

La magnésie a besoin d'être portée à une température beaucoup plus élevée pour que sa décomposition ait lieu.

Le carbonate de protoxyde de manganèse brunit dans un courant de chlore, et le résidu renferme du chlorure de manganèse et un oxyde supérieur de ce métal. En chauffant davantage le résidu dans le courant de chlore, on transforme le tout en chlorure de manganèse.

Le peroxyde de fer donne, au rouge, du perchlorure qui se sublime en petites lamelles cristallines. Cette réaction est lente et exige une température élevée.

Le carbonate de nickel, celui de cobalt, les oxydes de zinc et de cadmium, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de plomb, fournissent facilement les chlorures correspondants.

Le protoxyde d'étain brûle dans le chlore, avec production de bichlorure et d'acide stannique. Au rouge, l'acide stannique lui-même se transforme en bichlorure.

L'acide molybdique est volatilisé à l'état d'acichloride; l'acide tungstique de même; toutefois on remarque la formation de quelques aiguilles cristallines de chlorure de tungstène.

Le sesquioxyde de chrome non calciné, traité par le chlore à une température à laquelle l'incandescence de cet oxyde ne se produit pas encore, donne des vapeurs rouges d'acichloride de chrome. Au rouge, on obtient encore les mêmes vapeurs et en même temps du chlorure de chrome violet.

Digitized by Google

M. Rose a fait connaître l'action du chlore sur l'acide tellureux et sur l'oxyde de bismuth (1). On sait aussi, par les expériences de Gay-Lussac et Thenard (2), que le chlore décompose la vapeur d'eau au rouge.

En résumé, l'affinité du chlore paraît surpasser aux températures élevées celle de l'oxygène pour les radicaux métalliques.

Sur quelques molybdates, par **M. J. G. GENTELE** (3).

Molybdate de soude neutre. Ce sel a été obtenu en traitant à chaud par le carbonate de soude l'acide molybdique brut en suspension dans de l'eau. La solution, filtrée à chaud, a laissé déposer, à une température qui a varié de 0° à 6°, de grands prismes striés ressemblant beaucoup à ceux du sulfate de soude. Les cristaux, transportés dans un espace plus chaud, ou touchés par la main, deviennent immédiatement opaques. Ils renferment $NaO,MoO^3 + 10HO$. Ils perdent facilement à l'air, à la température ordinaire, 8 molécules d'eau, et se transforment dans le sel cristallisé avec 2 molécules d'eau. Introduits dans un flacon bouché et portés à la température d'un appartement, ils fondent dans leur eau de cristallisation; la solution abandonne de petites paillettes rhombiques qui ne sont autre chose que le sel à 2 molécules d'eau.

Molybdate acide de soude. Après avoir trouvé que le molybdate de soude est isomorphe avec le sulfate, l'auteur a pensé qu'on pourrait obtenir un alun avec le molybdate d'alumine. Ayant précipité par le molybdate neutre de soude une solution d'alun, et ajouté assez d'acide azotique pour redissoudre tout le précipité, il a obtenu de gros cristaux paraissant être des octaèdres rhomboïdaux, et qui sont le molybdate acide de soude découvert par L. Swanberg :

$$NaO,2MoO^3 + 7HO.$$

Molybdate double d'alumine et de soude. Si l'on précipite de l'alun par un excès de molybdate de soude, et si l'on redissout le précipité en ajoutant une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, on obtient par évaporation un sel cristallisant en aiguilles très-solubles et efflorescentes. L'auteur lui attribue la formule :

$$Al^2O^3,6MoO^3 + HO + 3(NaO,2MoO^3) + 21HO.$$

Molybdate d'alumine. En ajoutant goutte à goutte du molybdate de

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. XXI, p. 443.
(2) *Recherches physico-chimiques*, T. II, p. 144.
(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 411. 1861. N° 23.

Digitized by Google

soude dans une solution d'alun, on n'obtient pas immédiatement un précipité. Celui qui se forme lorsqu'on a ajouté assez de molybdate renferme :

$$5Al^2O^3,2MoO^3 + 33HO.$$

Après calcination, ce précipité n'est plus entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Molybdate de peroxyde de fer. Lorsqu'on mélange un sel de peroxyde de fer en excès avec du molybdate d'ammoniaque neutre, on obtient des précipités de composition très-variable. Lorsqu'au contraire c'est le molybdate qui est en excès, il se produit un molybdate de fer gélatineux, jaune, devenant dur et brun par la dessiccation, et renfermant probablement $Fe^2O^3,3MoO^3 + 6HO$.

L'auteur admet l'existence de deux *molybdates de sesquioxyde de chrome.* Ces sels ne sont pas cristallisés. Le premier, $Cr^2O^2,3MoO^3 + 7HO$, a été obtenu en précipitant l'alun de chrome par le molybdate de soude, avec la précaution de ne pas précipiter tout l'oxyde de chrome. En ajoutant un excès de molybdate, on obtient le second sel

$$Cr^2O^3,2MoO^3 + 8HO.$$

Les eaux-mères, soumises à l'ébullition et filtrées, ont abandonné en outre de petits cristaux roses d'un sel double auquel l'auteur attribue la formule :

$$Cr^2O^3,12MoO^3 + 3(KO,SO^3) + 16HO.$$

Molybdate de cuivre. Le molybdate de soude en excès traité par le sulfate de cuivre donne un précipité d'abord floconneux, puis un peu cristallin, d'un vert bleuâtre pâle. Lorsqu'on chauffe ce précipité, il perd de l'eau et se transforme en une poudre d'un jaune citron. Il renferme $4CuO,3MoO^3 + 4HO$.

On obtient le même sel à l'état anhydre en redissolvant à l'aide de l'acide azotique le précipité produit par le mélange des deux solutions, le sulfate étant en excès, filtrant, ajoutant du molybdate de soude et faisant bouillir.

Le molybdate de cuivre dissous à l'aide de l'ammoniaque donne une liqueur d'un bleu foncé, qui se couvre bientôt d'une pellicule brillante. Peu à peu, il se dépose une matière bleu verdâtre, non cristalline, dont la composition est $5CuO,MoO^3 + 7HO$.

Lorsqu'on précipite cette solution ammoniacale par l'alcool, on recueille une poudre cristalline d'un bleu foncé, qu'on peut sécher dans une cloche sur un mélange de sel ammoniac et de chaux vive. L'analyse de ce corps a conduit à la formule :

$$7CuO,3AzH^3,MoO^3,25HO.$$

Digitized by Google

Sur l'acide perchromique et sur l'action du peroxyde d'hydrogène sur les oxydes supérieurs, par **M. H. ASCHOFF** (1).

On sait que lorsqu'on mélange des solutions étendues de bichromate de potasse et de peroxyde d'hydrogène renfermant une certaine quantité d'acide, on obtient une liqueur bleue qui se décolore plus ou moins rapidement en dégageant de l'oxygène (Barreswil). Lorsque la quantité de peroxyde d'hydrogène est suffisante, il ne reste finalement qu'un sel chromique, l'eau oxygénée et l'acide chromique ayant perdu en même temps une partie de leur oxygène.

M. Aschoff ayant recherché quelle est la quantité d'oxygène dégagée dans cette réaction, a constaté que pour 1 molécule de bichromate de potasse employée, on recueille toujours plus de 6 atomes d'oxygène, mais que ce rapport n'est pas constant. M. Wöhler (2) a reconnu que 1 molécule de peroxyde de manganèse décompose exactement 1 molécule d'eau oxygénée. D'après ce fait et d'après les idées de M. Schönbein (3), on devrait supposer que 1 molécule de bichromate de potasse décomposerait 3 molécules d'eau oxygénée en mettant en liberté 6 atomes d'oxygène. On voit qu'il n'en est pas ainsi.

M. Aschoff s'est assuré d'abord que la décomposition de l'eau oxygénée par l'acide permanganique s'accomplit entre 1 molécule d'acide et 5 molécules de peroxyde d'hydrogène. Il a commencé par doser le peroxyde d'hydrogène dans une solution étendue, à l'aide de sulfate de protoxyde de fer ammoniacal titré et d'une solution également titrée de permanganate de potasse, dosage qui se fait très-facilement. En traitant directement l'eau oxygénée par le permanganate de potasse, il a reconnu que le même volume de la solution de permanganate est nécessaire pour décomposer l'eau oxygénée et pour peroxyder la quantité de sulfate de fer ammoniacal qui, de son côté, peut enlever au même volume de peroxyde d'hydrogène son second atome d'oxygène. Une molécule d'acide permanganique décompose donc bien 5 molécules d'eau oxygénée, et peut ainsi servir avantageusement au dosage du peroxyde d'hydrogène. Lorsque la solution d'eau oxygénée est très-acide, la réduction de l'acide permanganique est complète immédiatement, et le manganèse passe à l'état de sel de protoxyde. Lorsque, au contraire, il n'y a dans la liqueur qu'une petite quantité d'acide libre, comme par

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 401. 1860. N° 23.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCI, p. 128.
(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 205.

Digitized by Google

exemple lorsqu'on verse goutte à goutte l'eau oxygénée dans le permanganate de potasse neutre, il se sépare d'abord une combinaison manganique qui est probablement de l'hydrate de peroxyde; mais par l'addition d'une plus grande quantité d'eau oxygénée, cet hydrate se redissout, et le résultat de l'expérience n'est altéré en rien, c'est-à-dire que finalement pour 1 atome d'oxygène que cède l'acide permanganique l'eau oxygénée dégage pareillement 1 atome d'oxygène, ou que 1 molécule d'acide permanganique décompose 5 molécules d'eau oxygénée, en se réduisant en oxyde manganeux.

Ayant à sa disposition un moyen de titrer les solutions d'eau oxygénée, l'auteur a fait réagir l'hydrate de peroxyde de manganèse et le peroxyde de plomb sur l'eau oxygénée en excès. En dosant la portion de peroxyde d'hydrogène non décomposé, il a trouvé que ces corps agissent sur l'eau oxygénée molécule pour molécule.

En opérant d'une manière analogue sur le bichromate de potasse, il a, comme dans ses premières expériences, obtenu des résultats variables, d'après lesquels 3,2 à 4, 2 de molécules d'eau oxygénée sont décomposées par 1 molécule de bichromate de potasse, ce qu'on peut s'expliquer en admettant, avec M. Barreswil, qu'il se forme d'abord de l'acide perchromique, mais que néanmoins une partie de l'acide chromique est réduite immédiatement par l'eau oxygénée avant d'avoir été suroxydée par elle.

M. Aschoff a trouvé une preuve encore plus concluante en faveur de l'existence de l'acide perchromique. M. Barreswil avait observé qu'en mélangeant avec précaution des solutions très-étendues de bichromate de potasse et de peroxyde d'hydrogène, le dégagement d'oxygène ne commence pas immédiatement; que l'éther enlève complétement à l'eau la combinaison qui lui communique la coloration bleue; que la solution éthérée, beaucoup plus stable que la solution aqueuse, abandonne, quand on l'évapore à une basse température, de l'acide chromique sans trace d'oxyde, et que cette même solution agitée avec un excès d'alcali se transforme en chromate avec dégagement d'oxygène.

Or en agitant un certain volume de la solution éthérée bleue avec une solution acide titrée d'un sel ferreux, il y a immédiatement décoloration et la liqueur ne renferme plus que de l'oxyde de chrome, du peroxyde de fer et un excès de protoxyde de fer que l'on peut doser par titrage. Si l'on traite préalablement la liqueur bleue par la potasse, et si on la mélange ensuite avec le sulfate ferreux, on reconnaît que la quantité de protoxyde de fer transformée en peroxyde n'est pas la même que dans l'expérience précédente, et que les quantités d'oxygène

Digitized by Google

fournies sont dans le rapport de 4 à 3, comme cela doit avoir lieu en supposant que la liqueur bleue renferme de l'acide perchromique, et que l'action de la potasse transforme cet acide en acide chromique.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage volumétrique de l'acide azotique, par M. C. D. BRAUN (1).

L'auteur modifie de la manière suivante le procédé de M. Pelouze pour le dosage volumétrique de l'acide azotique : au lieu de titrer par le permanganate la quantité de protoxyde de fer sur laquelle l'acide azotique n'a pas agi, il dose le peroxyde formé au moyen de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite de soude. Le perchlorure de fer décompose, comme on sait, l'iodure de potassium et met l'iode en liberté à froid déjà, mais plus complétement lorsqu'on aide la réaction par une douce chaleur. L'iode libre peut être facilement titré au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude, après addition d'une petite quantité d'empois d'amidon.

La solution normale d'hyposulfite de soude se prépare soit en dissolvant un poids connu du sel dans un volume également connu d'eau, soit encore en titrant avec une solution d'hyposulfite de valeur inconnue, l'iode mis en liberté par le perchlorure de fer préparé avec un poids connu de fer métallique.

Sur quelques applications du ferrocyanure de potassium à l'analyse, par M. Edmund DAVY (2).

Plusieurs chimistes se sont déjà préoccupés de l'idée d'appliquer aux méthodes par les volumes d'analyse, les propriétés réductrices du ferrocyanure de potassium. M. Mercer a même fait connaître une méthode d'analyse des liqueurs chlorées qui est fondée sur la transformation du ferrocyanure en ferricyanure. C'est en se plaçant au même point de vue que M. Davy propose l'emploi du ferrocyanure de potassium pour l'essai des chlorures de chaux et de manganèse. Sa méthode, que nous

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 421. 1860. N° 23.
(2) *Chemical News*, p. 274 et 287. Mai 1861.

Digitized by Google

résumons rapidement, car elle ne renferme point de faits nouveaux et ne paraît offrir sur celle de Gay-Lussac aucun avantage pratique, consiste à faire deux solutions normales, l'une de ferrocyanure, l'autre de bichromate de potasse. A la solution de chlorure de chaux, ou de tout autre produit chloré, on ajoute un excès de ferrocyanure, puis on détermine, au moyen de la liqueur titrée de bichromate de potasse, la quantité de ce sel ajoutée en excès, c'est-à-dire non transformée en ferricyanure par l'action du chlore. On reconnaît que l'essai est terminé, et qu'il n'y a plus de ferrocyanure, lorsqu'une goutte du liquide, ajoutée à une solution étendue de perchlorure de fer, n'y produit plus de précipité bleu.

En terminant, M. Davy recommande aux chimistes de substituer au cyanure de potassium, dans les essais de réduction qu'ils veulent tenter, le ferrocyanure, qui est inaltérable et dont l'emploi est beaucoup plus commode.

Sur le dosage volumétrique du cuivre à l'aide du cyanure de potassium et à l'aide de l'iodure de potassium, par **M. F. FIELD** (1).

Dans un travail étendu, M. Field examine les diverses méthodes de dosage du cuivre; il s'étend en particulier sur celle proposée par M. Parkes, qui consiste à titrer le cuivre en solution ammoniacale au moyen du cyanure de potassium. On ajoute simplement la solution titrée de cyanure à la solution ammoniacale de cuivre jusqu'à disparition de la couleur bleue, ou plus exactement jusqu'à l'apparition d'une légère nuance d'un violet rosé que l'on détruit avec une goutte de la solution titrée, si elle n'a pas disparu d'elle-même a ubout de quelques heures. Il faut 2 molécules de cyanogène pour décolorer une liqueur ammoniacale renfermant 1 atome de cuivre.

Le titrage n'est gêné par aucun des acides dont les sels de cuivre sont solubles dans l'ammoniaque, ni par la présence du fer, du plomb, du bismuth, de l'antimoine, de l'étain, du chrome, de l'arsenic, de l'alumine, de la chaux, de la baryte et de la strontiane. Il n'est pas praticable lorsque la liqueur renferme de l'argent, du mercure, du zinc, du nickel, du cobalt et du manganèse.

Lorsque le fer et l'arsenic sont contenus en même temps dans la solution cupro-ammoniacale, la couleur de l'arséniate ferrique soluble dans un excès d'ammoniaque, et qui colore le liquide en brun, empêche de reconnaître le moment où la réaction est terminée. On peut, dans ce

(1) *Journal für pracktische Chemie*, LXXXI, p. 428. 1860. N° 33.

Digitized by Google

cas, précipiter d'abord l'acide arsénique par un sel de magnésie et titrer ensuite comme d'ordinaire.

L'auteur recommande encore comme donnant de bons résultats un autre procédé pour le dosage volumétrique du cuivre, savoir le porcédé de M. O. Brown, qui consiste à réduire d'abord la solution de cuivre à l'aide du sulfite de soude, à chasser tout l'acide sulfureux par l'ébullition après addition d'acide chlorhydrique, à ajouter après refroidissement une certaine quantité d'empois d'amidon, et à titrer avec de l'iodure de potassium renfermant une petite quantité d'iode libre, jusqu'à persistance de la couleur bleue. La réduction préalable de l'oxyde de cuivre est nécessaire; car on sait que l'oxyde cuivrique décompose l'iodure de potassium en mettant de l'iode en liberté. L'oxyde cuivreux, au contraire, s'empare de tout l'iode, soit libre, soit combiné avec le potassium.

Action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de mercure en présence de certains corps, par **M. F. FIELD** (1).

Lorsqu'on met en présence du sulfure de mercure, de l'acide antimonique et de l'acide chlorhydrique, le sulfure de mercure est dissous, et en même temps l'acide antimonique est réduit à l'état d'acide antimonieux. Il se sépare une certaine quantité de soufre.

L'acide arsénique se comporte d'une manière plus singulière : en présence du sulfure de mercure à chaud, le soufre est mis en liberté et la solution renferme de l'acide arsénique et presque pas trace d'acide arsénieux.

En présence du perchlorure de fer, le sulfure de mercure a été décomposé par une longue ébullition; il l'a été beaucoup plus rapidement par le bichlorure de cuivre, qui s'est réduit à l'état de protochlorure. Dans les deux expériences il y a eu dépôt de soufre.

L'auteur fait observer que la réaction citée plus haut peut empêcher, dans certains cas, l'emploi de la méthode de M. Bunsen pour reconnaître l'état d'oxydation de l'antimoine à l'aide de l'iodure de potassium. On pourrait être induit en erreur s'il y avait en présence du composé antimonique un corps susceptible de se combiner facilement avec le chlore.

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XII, p. 158. Et *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 311. 1860. N° 21.

Digitized by Google

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les radicaux oxygénés, par **M. A. FREUND** (1).

Dans ce mémoire l'auteur décrit les expériences qu'il a tentées dans le but d'isoler les radicaux oxygénés des acides de la série formique, et qu'il n'a fait qu'indiquer sommairement dans une communication précédente (2). Le sodium ne réagit pas sur le chlorure d'acétyle. Il en est de même de l'amalgame de sodium (renfermant 90 de mercure et 10 de sodium) lorsqu'on l'introduit à l'état de poudre fine dans le chlorure d'acétyle. Mais si l'on opère d'une manière inverse, c'est-à-dire si l'on ajoute goutte à goutte du chlorure d'acétyle à de l'amalgame finement pulvérisé, sans refroidir, une réaction violente s'accomplit et il se forme des produits empyreumatiques de nature résineuse. D'un autre côté, si l'on a soin de refroidir, on n'observe pas de réaction. On obtient de meilleurs résultats en traitant le chlorure de butyryle par un amalgame de sodium renfermant 2 parties de mercure pour 1 de sodium. On introduit cet amalgame en petits fragments dans le chlorure et l'on favorise la réaction en chauffant légèrement le ballon dans lequel se trouve le mélange. Une fois qu'elle est commencée, elle continue d'elle-même; car elle dégage de la chaleur. On continue l'addition de l'amalgame aussi longtemps que celui-ci réagit. A la fin la masse s'épaissit : il convient alors de distiller l'excès de chlorure de butyryle et d'ajouter de l'eau au résidu qui renferme du mercure, du chlorure de sodium et du butyryle impur. Ce dernier surnage la liqueur aqueuse. On le décante, on l'agite avec une solution de carbonate de potasse, on le laisse pendant quelque temps en digestion avec du chlorure de calcium fondu et on le soumet ensuite à la distillation.

Le produit recueilli entre 245 et 260° est le butyryle. C'est un liquide jaunâtre, d'une odeur aromatique assez agréable. Sa composition est exprimée par la formule $\cancel{C}^4H^7\cancel{O}$, qu'il convient de doubler. Le butyryle ou plutôt le dibutyryle prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Chlorure de butyryle.}}{2\left[\begin{matrix}\cancel{C}^4H^7\cancel{O}\\ Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Sodium.}}{\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Butyryle.}}{\begin{matrix}\cancel{C}^4H^7\cancel{O}\\ \cancel{C}^4H^7\cancel{O}\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2\begin{matrix}Na\\ Cl\end{matrix}\Big\}}.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 33. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1860.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 194.

Digitized by Google

Chauffé avec une solution concentrée de potasse, il se dédouble en butyrate et en un liquide insoluble dans l'eau, doué d'une odeur de fruits très-aromatique. Ce produit ayant été soumis à la distillation fractionnée, on en a retiré un liquide bouillant entre 175 et 185°, et qui présentait la composition de la butyrone $\cancel{C}^7H^{14}\cancel{O}$. Mais ce produit possédait un point d'ébullition beaucoup plus élevé que celui de la butyrone, et il n'a pas donné une combinaison cristallisable avec le bisulfite de soude et avec l'ammoniaque.

Lorsqu'on distille le dibutyryle avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, il se forme également de l'acide butyrique et en même temps une substance brune résineuse.

Le butyryle paraît se former aussi par la réaction du zinc sur un mélange de chlorure de butyryle et d'éther. Cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$4\left[\begin{matrix}\cancel{C}^4H^7\cancel{O}\\ Cl\end{matrix}\right\} + 2\left[\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\ \cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\cancel{O}\Bigg] + \begin{matrix}Zn\\ Zn\end{matrix}\Big\} = 2\begin{matrix}Zn\\ Cl\end{matrix} +$$

$$\underset{\text{Éther butyrique.}}{4\left[\begin{matrix}\cancel{C}^4H^7\cancel{O}\\ \cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\cancel{O}\Bigg]} + \underset{\text{Butyryle.}}{\begin{matrix}\cancel{C}^4H^7\cancel{O}\\ \cancel{C}^4H^7\cancel{O}\end{matrix}\Big\}} = 2\left[\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\ Cl\end{matrix}\right\}.$$

Sur le methplombéthyle (sesquiplombéthyle),
par **M. C. KLIPPEL** (1).

On commence par préparer un alliage de plomb et de sodium en faisant fondre le plomb dans un creuset, ôtant celui-ci du feu et ajoutant peu à peu le sodium dans la proportion de 1 partie de ce corps pour 3 parties de plomb, ce qui répond à peu près à la formule Pb^2Na^3. On laisse refroidir; on pulvérise dans un mortier de fer sec et chaud, avec addition de sable, et on fait réagir sur le mélange un excès d'iodure d'éthyle, dans une cornue munie d'un réfrigérant. La réaction se produit avec un vif dégagement de chaleur et fait distiller une partie de l'iodure d'éthyle, qu'on verse de nouveau dans la cornue jusqu'à ce que tout l'alliage de plomb et de sodium ait réagi sur l'iodure éthylique. On distille l'excès de celui-ci et on reprend le résidu par l'éther. La solution éthérée, additionnée d'eau, étant distillée au bain-marie, le sesquiplombéthyle se sépare et forme sous l'eau une couche jaunâtre, transparente, huileuse.

Le sesquiplombéthyle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther. Il n'est pas volatil sans décomposition.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 287. 1860. N° 21.

Digitized by Google

A la lumière, il se décompose en mettant en liberté du plomb métallique. Ses vapeurs sont très-irritantes.

En ajoutant à la solution éthérée de sesquiplombéthyle de l'azotate d'argent dissous dans l'alcool, aussi longtemps qu'il se sépare de l'argent métallique, on obtient une solution d'azotate de sesquiplombéthyle, laquelle, traitée par la potasse, donne de l'hydrate d'oxyde de sesquiplombéthyle. Celui-ci, neutralisé par l'acide chlorhydrique, se transforme en chlorure de sesquiplombéthyle, $Pb^2(C^4H^5)^3Cl$, qui cristallise en longues aiguilles soyeuses.

On obtient aussi l'hydrate d'oxyde de sesquiplombéthyle en ajoutant de l'iode à la solution de sesquiplombéthyle jusqu'à ce que la liqueur commence à se colorer, filtrant rapidement et ajoutant de l'oxyde d'argent. Si l'on tardait à faire ces opérations il se séparerait de l'iodure de plomb et on éprouverait une perte notable en sesquiplombéthyle.

L'hydrate d'oxyde de sesquiplombéthyle constitue un liquide peu soluble dans l'éther, se volatilisant lentement à la température ordinaire, d'une forte réaction alcaline, précipitant les oxydes de cuivre et d'argent, le sesquioxyde de fer, et dissolvant l'oxyde de zinc et l'alumine lorsque l'hydrate est ajouté en excès.

La solution alcoolique d'oxyde de sesquiplombéthyle a fourni, avec l'acide sulfurique, un sulfate, $Pb^2(C^4H^5)^3O,SO^3$, cristallisant en prismes hexagonaux terminés par une pyramide hexagonale, analogues aux cristaux de sulfate de sesquistannéthyle.

Le carbonate s'obtient facilement en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la solution d'hydrate d'oxyde.

On a préparé, en saturant par les acides l'hydrate d'oxyde ou en décomposant le carbonate, les sels de sesquiplombéthyle suivants :

Le *phosphate de sesquiplombéthyle* $Pb^2(C^4H^5)^3O,2HO,PO^5$, petits cristaux étoilés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; le *formiate*, belles aiguilles déliquescentes et solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'*acétate*, très-analogue au sel précédent, mais non déliquescent; le *butyrate*, longues aiguilles groupées; le *benzoate*, petites aiguilles solubles; le *tartrate* $Pb^2(C^4H^5)^3O,HO,C^8H^4O^{10}$, et l'*oxalate* $2[Pb^2(C^4H^5)^3O],C^4O^6 + 2Aq$, lamelles cristallines.

Les sels de sesquiplombéthyle, traités par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfhydrate d'ammoniaque, donnent un précipité blanc insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et se décomposant rapidement avec production de sulfure de plomb. C'est probablement le sulfure de sesquiplombéthyle.

Le *cyanure* de ce radical $Pb^2(C^4H^5)^3C^2Az$ s'obtient cristallisé en beaux

Digitized by Google

prismes, lorsqu'on chauffe au bain-marie, dans un tube scellé, du cyanure de potassium avec du chlorure de sesquiplombéthyle, qu'on reprend par l'éther et qu'on évapore la solution éthérée. Il est insoluble dans l'eau. Chauffé dans un tube, il fond, puis se décompose avec une vive ignition.

Le *sulfocyanure* $Pb^2(C^4H^5)^3,C^2A^2S^2$ se produit par double décomposition lorsqu'on chauffe au bain-marie, en vase clos, du chlorure de sesquiplombéthyle avec du sulfocyanure d'argent. Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise surtout facilement de sa solution éthérée. Il noircit peu à peu à la lumière.

Le chlorure de sesquiplombéthyle forme des combinaisons cristallisées avec 2 molécules de bichlorure de mercure et avec 1 molécule de chlorure de platine.

Sesquiplombamyle. Ce corps a été préparé de la même manière que le sesquiplombéthyle, avec lequel il présente la plus grande analogie. Son *iodure* est assez stable et peut être obtenu en beaux cristaux aciculaires d'un éclat soyeux, fusibles au bain-marie et cristallisant par le refroidissement. Il renferme $Pb^2(C^{10}H^{11})^3I$.

L'hydrate d'oxyde de sesquiplombamyle précipite le sesquioxyde de fer de ses sels, mais ni l'oxyde de cuivre, ni l'oxyde d'argent. Il est insoluble dans l'eau, et présente une faible réaction alcaline.

Le *chlorure* de sesquiplombamyle cristallise comme l'iodure. Le *sulfate* n'est pas cristallisable et n'est pas soluble dans l'eau, mais bien dans l'éther et dans l'alcool.

L'iodure se combine avec 2 molécules d'iodure de mercure pour former le sel $Pb^2(C^{10}H^{11})^3I + 2HgI$, qui se présente en lamelles brillantes d'un jaune d'or.

Sur l'introduction de l'hydrogène dans les composés organiques et sur la transformation de l'acide salicylique en acide gallique, par M. H. KOLBE (1).

Lorsqu'on fait digérer de l'amalgame de sodium solide avec une solution saturée d'acide benzoïque, en ayant soin de maintenir la liqueur légèrement acide à l'aide de l'acide chlorhydrique, l'acide benzoïque se convertit partiellement en essence d'amandes amères. Dans la liqueur acide, d'où l'essence d'amandes amères a été séparée par distillation, nage une huile épaisse, jaune, dense, qui se dissout

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 122. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1860.

Digitized by Google

partiellement dans la potasse caustique. La partie insoluble peut être isolée facilement par l'éther; c'est une matière oléagineuse qui finit par se concréter et qui constitue peut-être une aldéhyde ou un alcool.

La partie soluble dans la potasse est un acide qui se précipite, sous forme de gouttes huileuses, lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution. Cet acide renferme autant de carbone et plus d'hydrogène que l'acide benzoïque. On voit que par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide benzoïque, en présence de l'eau, on parvient à introduire de l'hydrogène dans cet acide.

M. Schmitt a appelé récemment l'attention sur les relations qui existent entre l'acide salicylique et l'acide gallique. Cette idée a servi de point de départ à quelques expériences entreprises par M. Lautemann, et qui ont donné un résultat digne d'intérêt. Ce chimiste a d'abord transformé l'acide salicylique en acide diiodosalicylique et a converti celui-ci en acide gallique en le chauffant avec du carbonate de potasse.

$$\underset{\text{Acide diiodosalicylique.}}{C^{14}H^4I^2O^6} + 2(H^2O^2) = 2HI + \underset{\text{Acide gallique.}}{C^{14}H^6O^{10}}.$$

L'acide gallique se trouve donc, vis-à-vis de l'acide salicylique, dans la même relation que l'acide tartrique vis-à-vis de l'acide succinique. L'acide gallique est l'acide dioxysalicylique.

Recherches sur les acides gras solides du beurre de coco, par M. A. C. OUDEMANS Jeune (1).

Les nombreux travaux exécutés sur le beurre de coco présentant des résultats contradictoires, M. Oudemans s'est proposé de soumettre cette substance à un nouvel examen et s'est occupé en particulier des acides renfermant plus de 20 atomes de carbone, la présence des acides caproïque, caprylique et caprique étant mise hors de doute par les travaux de MM. Fehling (2) et Görgey.

Le beurre de coco ayant été saponifié par la potasse, et le savon de potasse transformé en savon de soude, puis en savon de chaux, on a traité ce dernier par l'éther. Il ne s'est dissous qu'une petite quantité de matière grasse non saponifiée, mais pas d'oléate de chaux.

Le savon de chaux, lavé à l'éther, a été décomposé par l'acide chlorhydrique; puis les acides gras, dissous dans l'alcool, ont été soumis à la précipitation fractionnée par l'acétate de baryte.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 367. 1860. N° 22.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LIII, p. 399.

Digitized by Google

On a isolé ainsi *l'acide palmitique, l'acide myristique* en petite quantité et surtout *l'acide laurique,* qui forme de beaucoup la partie la plus importante des acides du beurre de coco, à tel point que celui-ci peut être considéré comme très-propre à la préparation de l'acide laurique, qu'il est facile de séparer des deux premiers acides par des précipitations fractionnées.

L'auteur ne s'est pas encore occupé de l'étude complète des portions du précipité barytique renfermant les acides moins riches en carbone. Cependant il a reconnu l'existence du *caproate* et du *caprylate* de baryte.

Ces résultats sont d'accord avec ceux de M. Görgey. Ils rendent peu probable l'existence de l'acide cocinique, $C^{22}H^{22}O^4$, de M. Saint-Évre, ou d'un acide auquel on pouvait attribuer la formule $C^{26}H^{26}O^4$, la formule $C^{27}H^{27}O^4$ de M. Bromeis n'étant pas admissible par elle-même.

Recherches sur la matière grasse du pain de Dika, par M. A. C. OUDEMANS Jeune (1).

Le pain de Dika est une substance alimentaire venant du Gabon et préparée avec les amandes d'une espèce de manguier (*Mangifera Gabonensis*) (2). Il renferme une quantité considérable de matière grasse. L'échantillon examiné par M. Oudemans a cédé à l'éther 66 % d'une matière grasse jaune assez dure, fondant à 33°,5. Cette dernière a été saponifiée par la potasse ; le savon de potasse a été transformé en savon de soude à l'aide du chlorure de sodium. Le savon de soude, lavé avec une solution de chlorure de sodium, a été dissous dans l'eau ammoniacale et précipité par le chlorure de calcium.

Le savon calcaire, lavé à l'eau, n'a abandonné à l'éther qu'une très-petite quantité d'une matière visqueuse dans laquelle on n'a pas trouvé d'acide oléique. La partie insoluble dans l'éther, décomposée par l'acide chlorhydrique, a fourni un mélange d'acides gras, solides à la température ordinaire, et qui, traité par des cristallisations fractionnées dans l'alcool, puis par des précipitations fractionnées à l'aide de l'acétate de baryte, ne s'est séparé qu'en deux acides, l'*acide myristique*, $C^{28}H^{28}O^4$, fusible à 53°,8, et l'*acide laurique*, $C^{24}H^{24}O^4$, fusible à 43°,5. L'acide myristique paraît former beaucoup plus de la moitié des acides gras du pain de Dika.

(1) *Journal für praktische Chemie,* T. LXXXI, p. 357. 1860. N° 22.
(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie,* 3e sér., T. XXXI, p. 275.

Digitized by Google

Sur quelques sels de l'acide oxamique, par **M. E. BACALOGLO** (1).

L'*oxamate neutre de plomb*, $PbO,C^4H^2AzO^5 + HO$, s'obtient en décomposant l'oxamate d'ammoniaque par l'acétate neutre de plomb. Il est blanc, cristallin, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud. Sa solution aqueuse offre une réaction acide. A 160°, il perd un équivalent d'eau, et peut ensuite être chauffé à 175°, sans altération.

Oxamate basique de plomb, $2PbO,C^4H^2AzO^5$, obtenu par l'oxamate d'ammoniaque et le sous-acétate de plomb. Dans l'eau bouillante, il se sépare anhydre.

Oxamate de cuivre, $CuO,C^4H^2AzO^5 + HO$. — Poudre bleue grenue, soluble dans l'acide chlorhydrique, moins soluble dans l'eau et dans l'acide azotique. Elle se précipite lorsqu'on porte à l'ébullition un mélange de solutions étendues d'oxamate d'ammoniaque et de sulfate de cuivre.

L'*oxamate de nickel*, $NiO,C^4H^2AzO^5 + HO$, forme une poudre grenue d'un bleu verdâtre, peu soluble dans l'eau chaude. On l'obtient en mélangeant des solutions concentrées et chaudes d'oxamate d'ammoniaque et de sulfate de nickel.

L'*oxamate de protoxyde de fer*, $FeO,C^4H^2AzO^5 + HO$ est une poudre cristalline d'un beau jaune.

En traitant l'oxamate neutre de plomb par l'acide azotique bouillant, on voit se déposer par le refroidissement des cristaux qui ne sont autre chose que la combinaison connue d'oxalate et d'azotate de plomb.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide salicylique,
par **M. A. KEKULÉ** (2).

Lorsqu'on fait réagir du perchlorure de phosphore sur de l'acide salicylique ou sur de l'huile de gaulthéria, et qu'on chauffe de 180 à 200° la masse devenue liquide, de manière à chasser le chloroxyde de phosphore et l'excès de perchlorure, on obtient un produit qui présente tous les caractères indiqués par M. Drion (3), et qui constitue le chlorure de salicyle de Gerhardt. Décomposé par l'eau, ce corps

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXI, p. 379. 1860. N° 22.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 145. [Nouv. sér., T. XLI.] Février 1861.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, T. XXXIV, p. 122, et T. XLVI, p. 1228.

Digitized by Google

ne donne que de l'acide salicylique et pas d'acide monochlorobenzoïque.

Lorsqu'on soumet ce produit à la distillation, on obtient un chlorure volatil qui offre toutes les propriétés du chlorure de chlorobenzoyle de M. Chiozza (1).

Dans tous les cas et contrairement aux assertions de M. Couper (2), il se forme une quantité considérable de chloroxydé de phosphore dans la réaction dont il s'agit. On n'a jamais pu obtenir le produit phosphoré décrit par ce chimiste, et qui doit passer à la distillation entre 285 et 295°.

Quant au chlorure de chlorobenzoyle, il se dédouble au contact de l'eau et des alcalis en formant de l'acide chlorobenzoïque. Avec l'ammoniaque aqueuse ou le carbonate d'ammoniaque, il donne une benzamide chlorée, et avec l'alcool un éther benzoïque chloré. En conséquence, il offre à l'égard de l'acide salicylique les mêmes relations que le chlorure de chloropropionyle (chlorure de lactyle) vis-à-vis de l'acide lactique.

Mais ce chlorure ne peut pas être obtenu à l'état de pureté. Plus on le rectifie, plus il devient riche en chlore, et à chaque distillation la partie qui reste dans la cornue se décompose en se boursouflant; finalement le chlorure de monochlorobenzoyle se convertit en chlorure de bichlorobenzoyle. Peut-être le perchlorure de phosphore ou le chlorure de chlorobenzoyle lui-même éprouvent-ils dans ces circonstances une réduction partielle, de telle sorte qu'une partie du chlore réagit par substitution sur le chlorure de monochlorobenzoyle. En rectifiant les chlorures de phosphore obtenus dans ces opérations, on a pu séparer en effet une certaine quantité de protochlorure.

Acide monochlorobenzoïque $\text{C}^7\text{H}^5\text{ClO}^2$. — Pour l'obtenir, on distille une seule fois le liquide qui résulte de la réaction du perchlorure de phosphore sur l'acide salicylique, et on décompose le produit obtenu par l'eau ou par la potasse.

Cet acide cristallise facilement en grandes aiguilles parfaitement blanches, et se dépose même en gros cristaux du sein de la solution éthérée. Il fond dans l'eau bouillante. Le point de fusion de l'acide sec est situé à 137°.

L'auteur a analysé :

Le monochlorobenzoate de chaux $\text{C}^7\text{H}^4\text{ClCaO}^2 + \text{H}^2\text{O}$, petits cristaux prismatiques très-solubles dans l'eau;

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, nouv. sér., T. XXXVI, p. 102.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XLVI, p. 1107.

Digitized by Google

Le monochlorobenzoate de baryte $\overline{C}^7H^4ClBa\overline{O}^2 + H^2\overline{O}$, aiguilles microscopiques très-solubles dans l'eau;

Le monochlorobenzoate d'argent $\overline{C}^7H^4ClAg\overline{O}^2$, précipité blanc.

Acide nitrochlorobenzoïque. — L'acide monochlorobenzoïque se dissout dans l'acide nitrique fumant. Lorsque la solution est abandonnée pendant quelques jours à elle-même, il s'en sépare de gros cristaux rhomboïdaux. De l'eau-mère de ces cristaux, l'eau précipite une poudre blanche cristalline. L'acide nitrogéné qui se forme ainsi se dissout dans l'eau bouillante en éprouvant une fusion partielle. Par le refroidissement, il se sépare en longues aiguilles plates qui ressemblent beaucoup à l'acide benzoïque. Il renferme $\overline{C}^7H^4Cl(Az\overline{O}^2)\overline{O}^2$.

L'*éther monochlorobenzoïque* $\overline{C}^7H^4Cl(\overline{C}^2H^5)\overline{O}^2$ peut être obtenu en traitant par l'alcool le chlorure obtenu en distillant l'huile de gaulthéria avec le perchlorure de phosphore. C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, doué d'une odeur agréable, bouillant de 238 à 242°.

La *monochlorobenzamide* $\left.\begin{matrix}\overline{C}^7H^4Cl\overline{O}\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$ s'obtient en traitant le chlorure de monochlorobenzoyle par l'ammoniaque aqueuse, ou en broyant ce chlorure avec du carbonate d'ammoniaque, ou en traitant l'éther monochlorobenzoïque par l'ammoniaque aqueuse. Il est solide, il fond à 139° et peut être sublimé sans décomposition. Il se dissout dans l'alcool et l'éther, très-peu dans l'eau bouillante. Par le refroidissement de la solution aqueuse, il cristallise en longues aiguilles blanches.

La *monochlorobenzoylanilide* $\left.\begin{matrix}\overline{C}^7H^4Cl\overline{O}\\ \overline{C}^6H^5\\ H\end{matrix}\right\}Az$ constitue des aiguilles blanches peu solubles dans l'eau bouillante.

On a mentionné plus haut ce fait que le chlorure de monochlorobenzoyle éprouve une décomposition à chaque distillation et passe finalement à l'état de chlorure de bichlorobenzoyle. Ce dernier corps n'a pas pu être préparé à l'état de pureté. Mais, en le traitant par l'alcool, on a obtenu *l'éther bichlorobenzoïque* $\overline{C}^7H^3Cl^2(\overline{C}^2H^5)\overline{O}^2$. Cet éther se rapproche beaucoup, par ses propriétés, de l'éther monochlorobenzoïque. Son point d'ébullition est situé à 245°. Il n'est pas attaqué par une solution aqueuse de nitrate d'argent; mais lorsqu'on ajoute assez d'alcool pour que l'éther se dissolve, il se forme instantanément un précipité abondant de chlorure d'argent. La solution aqueuse de potasse l'attaque lentement; la solution alcoolique le décompose plus facilement : il se forme du chlorure de potassium et de l'acide monochlorobenzoïque.

Digitized by Google

On sait que MM. Limpricht et von Uslar ont montré que l'acide chlorobenzoïque préparé avec le chlorure de sulfobenzoyle (1) diffère de l'acide monochlorobenzoïque dérivé de l'acide salicylique. Ce fait se trouve confirmé par une nouvelle comparaison des propriétés des deux acides.

L'acide monochlorobenzoïque préparé avec l'acide salicylique est réduit assez facilement par l'amalgame de sodium en un acide possédant la même composition que l'acide benzoïque, mais doué de propriétés différentes.

Cet acide est l'acide salylique de MM. Kolbe et Lautemann (2); l'acide qui résulte de la décomposition du chlorure obtenu par la distillation de l'acide salicylique avec le perchlorure de phosphore paraît donc être l'acide chlorosalylique.

Lorsqu'on traite ce dernier acide par la potasse fondante, on parvient à le transformer de nouveau en acide salicylique.

En comparant toutes ces réactions à celles que nous offrent les *acides gras volatils*, on arrive à des conséquences dignes d'intérêt.

On sait que l'acide monochloracétique se transforme en acide glycolique par l'action de la potasse caustique (3). D'un autre côté, on peut transformer l'acide lactique à l'aide du perchlorure de phosphore en acide chloropropionique et en acide propionique. Mais on ne connaît jusqu'à présent qu'un seul acide glycolique, un seul acide monochloracétique, un seul acide monochloropropionique.

Au contraire, dans la série des *acides aromatiques* tous ces corps paraissent exister deux fois, c'est-à-dire dans deux modifications isomériques. On peut donc admettre que pour les corps aromatiques il existe deux séries parallèles de corps isomériques, tandis que pour les corps gras il n'en existe qu'une seule :

$\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^2H^3\cancel{O})'\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}$, Acide acétique.

$\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^7H^5\cancel{O})'\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}$, Acide benzoïque.

$\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^7H^5\cancel{O})'\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}$, Acide benzoïque de l'acide salicylique (salylique.)

$\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^2H^2Cl\cancel{O})'\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}$, Acide chloracétique.

$\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^7H^4Cl\cancel{O})'\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}$, Acide chlorobenzoïque de MM. Limpricht et Uslar.

$\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^7H^4Cl\cancel{O})'\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}$, Acide chlorobenzoïque de l'acide salicylique (chlorosalylique).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LII, p. 504.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 469.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LII, p. 215.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\quad (\cancel{C}^2H^2\cancel{O})''\left\}\cancel{O},\right.$$

Glycocolle.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\quad (\cancel{C}^7H^4\cancel{O})''\left\}\cancel{O},\right.$$

Acide oxybenzamique.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\quad (\cancel{C}^7H^4\cancel{O})''\left\}\cancel{O},\right.$$

Acide salicylamique.

$$\cancel{C}^2H^2\cancel{O})''\left\}\begin{matrix}\\H^2\end{matrix}\right.\cancel{O},$$

Acide glycolique.

$$(\cancel{C}^7H^4\cancel{O})''\left\}\begin{matrix}\\H^2\end{matrix}\right.\cancel{O}^2,$$

Acide oxybenzoïque.

$$(\cancel{C}^7H^4\cancel{O})''\left\}\begin{matrix}\\H^2\end{matrix}\right.\cancel{O}^2.$$

Acide salicylique.

Il est à remarquer pourtant que certains faits s'opposent à une séparation aussi marquée des deux séries dont il s'agit.

Ainsi on sait par les expériences d'Ettling que l'acide salicylique prend naissance par la distillation du benzoate de cuivre, c'est-à-dire par l'oxydation de l'acide benzoïque. D'un autre côté, lorsqu'on fait réagir la potasse fondante sur l'acide monochlorobenzoïque préparé par la méthode de M. Peligot (action du brome sur le benzoate d'argent), il se transforme en acide salicylique.

Ces faits démontrent qu'on peut passer d'une série dans une autre.

Sur l'acide téréphtalique et ses dérivés,
par MM. WARREN DE LA RUE et H. MUELLER (1).

En 1847, M. Cailliot indiqua la formation d'un acide $C^8H^6O^4$ (2) (et par conséquent isomère de l'acide phtalique), par l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine. Il désigna cet acide par le nom d'*acide téréphtalique*. MM. De la Rue et Mueller ayant trouvé, parmi les produits de l'action de l'acide nitrique sur quelques hydrocarbures contenus dans le naphte naturel de Birmah, un acide paraissant être l'acide téréphtalique, ont repris les expériences de M. Cailliot afin de décider la question de l'identité de leur acide avec celui que ce chimiste avait obtenu. Leurs recherches ont démontré non-seulement qu'ils ont réellement obtenu l'acide téréphtalique, mais qu'on peut préparer le même corps au moyen de plusieurs autres substances. Ils ont trouvé, par exemple, qu'il se forme toujours, mais en petite quantité, dans la préparation de l'acide toluique par l'oxydation du cymène à l'aide de l'acide nitrique, et aussi dans la préparation de l'acide nitrotoluique au moyen du cymène et de l'acide nitrique fumant, soit que le cymène provienne de l'essence de cumin, soit qu'il provienne du camphre. Mais la méthode qui a été trouvée la plus avantageuse pour la préparation de l'acide téréphtalique est l'oxydation de l'essence

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. XI, p. 112. Février 1861.
(2) C = 12, O = 16, H = 1.

Digitized by Google

de cumin ou de l'aldéhyde cuminique par l'acide chromique. L'acide obtenu par ce dernier procédé avait été décrit, il y a quelques années, par M. Hofmann. Ce chimiste l'avait appelé acide *insolinique* et lui avait attribué la formule $C^9H^8O^4$; MM. De la Rue et Mueller trouvent au contraire que c'est de l'acide téréphtalique $C^8H^6O^4$, identique avec l'acide que fournissent les réactions déjà mentionnées; et c'est même avec le produit ainsi obtenu par l'oxydation de l'essence de cumin qu'ils ont fait la plupart de leurs expériences, très-nombreuses d'ailleurs, sur l'acide téréphtalique et ses dérivés.

L'acide téréphtalique pur se présente sous forme d'une poudre opaque. On peut l'obtenir cristallin en précipitant à la température d'ébullition une solution étendue de son sel de potasse. Les cristaux, séchés sur un filtre, donnent une masse cohérente comme du papier et douée d'un éclat soyeux.

L'acide téréphtalique est insoluble dans l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, l'eau et les autres liquides qu'on emploie ordinairement pour dissoudre les matières organiques. L'acide sulfurique concentré le dissout en notable quantité, surtout à chaud, mais il ne se forme pas d'acide sulfotéréphtalique, et l'acide téréphtalique se sépare inaltéré quand on ajoute de l'eau. Par l'action de la chaleur, l'acide téréphtalique se sublime sans entrer préalablement en fusion. L'acide sublimé, qui est confusément cristallisé, possède la même composition et les mêmes propriétés que l'acide primitif; l'acide téréphtalique diffère donc de la plupart des acides bibasiques, en ce qu'il ne donne pas d'acide anhydre par l'action seule de la chaleur (1). On n'a pas réussi à préparer des téréphtalates doubles, et les téréphtalates acides ne s'obtiennent qu'avec beaucoup de difficultés.

Les téréphtalates de potassium, de sodium et d'ammonium ont été obtenus nettement cristallisés; ils sont très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Les sels de calcium et de barium sont moins solubles, on peut les obtenir sous forme de petits cristaux écailleux. Le sel de cuivre est une poudre cristalline d'une couleur bleu clair. Les sels de plomb et d'argent sont des précipités caillebottés.

(1) Cette conclusion ne nous paraît pas tout à fait fondée : nous croyons plutôt que l'acide téréphtalique se scinde en eau et en acide anhydre quand on le chauffe, mais que ces deux corps se réunissent par le refroidissement pour régénérer l'acide primitif. La propriété de l'acide téréphtalique de se volatiliser sans fondre s'accorde avec cette manière de voir : en effet, cette propriété nous paraît indiquer que l'acide se décompose en acide anhydre et en eau à une température *inférieure* à son point de fusion, mais *supérieure* aux points d'ébullition de l'acide anhydre et de l'eau. On connaît des faits analogues, susceptibles d'une explication pareille, pour bien d'autres corps, pour le chlorhydrate d'ammoniaque, le perchlorure de phosphore, etc. G. C. F.

Digitized by Google

Il existe deux séries de dérivés de l'acide téréphtalique contenant les radicaux des alcools, c'est-à-dire des éthers neutres et des éthers acides, d'où il résulte d'une manière évidente que cet acide est bibasique.

Ethers neutres de l'acide téréphtalique.—On obtient ces corps en faisant agir le chlorure de téréphtalyle sur les alcools, ou par l'action des éthers iodhydriques sur le téréphtalate d'argent ou de potassium.

Le *téréphtalate de méthyle*, $C^8H^4(C^2H^3)^2O^4$, est la combinaison la plus caractéristique et peut être employé pour découvrir l'acide téréphtalique dans un mélange contenant d'autres acides. Il cristallise en beaux prismes aplatis, d'une longueur de plusieurs pouces. Il fond au-dessus de 100° centigrades et se sublime sans subir de décomposition. L'alcool froid n'en dissout qu'une petite quantité, l'alcool chaud le dissout avec facilité.

Le *téréphtalate d'éthyle* forme de longs cristaux prismatiques semblables à l'urée : l'alcool froid le dissout très-bien.

Le *téréphtalate d'amyle* forme des cristaux écailleux (*ocaly*) d'un aspect nacré. Il se dissout facilement dans l'alcool et fond à la température de la main.

Le *téréphtalate de phényle* est une substance blanche, cristalline. Il fond au-dessus de 100° centigrades.

Les *éthers acides de l'acide téréphtalique* prennent ordinairement naissance en petite quantité, en même temps que les éthers neutres, par l'action des iodures des radicaux alcooliques sur le téréphtalate d'argent. Ils constituent des acides monobasiques bien caractérisés : ils sont solubles dans l'alcool et cristallisables.

Chlorure de téréphtalyle, $C^8H^4O^2Cl^2$. — On obtient ce corps par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide téréphtalique à 40°. C'est une belle substance cristalline, sans odeur à la température ordinaire; mais quand on la chauffe elle répand une odeur âcre comme celle du chlorure de benzoyle. Les alcools décomposent ce chlorure en donnant de l'acide chlorhydrique et des éthers téréphtaliques. Avec l'ammoniaque il donne la

Téréphtalamide, $C^8H^8Az^2O^2$, substance blanche, amorphe, insoluble dans tous les dissolvants. L'action du chlorure de téréphtalyle sur les bases organiques donne des amides composées analogues à la téréphtalamide. La téréphtalamide, traitée par l'acide azotique fumant, donne la *nitrotéréphtalamide*, $C^8H^7(AzO^2)Az^2O^2$, qui forme de beaux cristaux prismatiques.

Téréphtalnitrile, $C^8H^4Az^2$. — Ce corps prend naissance par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur la téréphtalamide. Il distille sous forme

Digitized by Google

d'un liquide qui se solidifie dans le col de la cornue. Il cristallise en beaux prismes incolores et sans odeur. L'eau et la benzine ne le dissolvent pas; l'alcool bouillant le dissout avec facilité, l'alcool froid pas autant. L'ébullition prolongée avec un alcali caustique le décompose en ammoniaque et en acide téréphtalique.

De même que les nitriles en général, on peut envisager le téréphtalnitrile comme un composé cyanique, comme le *cyanure de phénylène*, $C^6H^4(CAz)^2$.

L'*acide nitrotéréphtalique*, $C^8H^5(AzO^2)O^4$, s'obtient par l'action d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique fumant sur l'acide téréphtalique. Il se dissout facilement dans l'eau chaude et dans l'alcool chaud; l'eau le dépose sous forme de mamelons; il se sépare de quelques autres solutions en cristaux prismatiques bien développés, légèrement colorés en jaune. Le caractère d'acide bibasique est plus facile à reconnaître dans l'acide nitrotéréphtalique que dans l'acide téréphtalique. Il forme des sels neutres et acides, bien définis et cristallisables.

Les *éthers nitrotéréphtaliques* sont aussi des corps cristallins; ils sont plus solubles dans l'alcool et plus fusibles que les éthers téréphtaliques correspondants.

Acide oxytéréphtalamique, $C^8H^7AzO^4$. — Ce corps est, dans la série téréphtalique, ce que le glycocolle $C^2H^5AzO^2$, est dans la série acétique, ou l'acide oxybenzamique, $C^7H^7AzO^2$, dans la série benzoïque. On l'obtient par l'action des agents réducteurs sur l'acide nitrotéréphtalique. Il n'est que très-peu soluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther, ou le chloroforme. Il forme des prismes minces, d'une couleur jaune citron : quelquefois il prend des formes qui rappellent celle de la mousse (*moss like forms*). Comme les autres corps de sa classe, il se combine indifféremment avec les acides et les bases. Les combinaisons qu'il forme avec les bases se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'alcool étendu, et donnent des solutions incolores qui montrent les phénomènes de la fluorescence d'une manière remarquable. Les combinaisons de l'acide oxytéréphtalamique avec les acides cristallisent avec facilité; elles se décomposent quand on les dissout dans une grande quantité d'eau. Elles ne sont pas fluorescentes.

Les *éthers oxytéréphtalamiques* s'obtiennent par la réduction des éthers correspondants de l'acide nitrotéréphtalamique. L'*éther méthyl-oxytéréphtalamique* est une belle substance cristalline, très-soluble dans l'alcool chaud, mais moins soluble dans tous les dissolvants que le nitrotéréphtalate de méthyle. L'*éther éthyl-oxytéréphtalamique* forme de

Digitized by Google

grands cristaux ressemblant aux cristaux de nitrate d'urane. Les solutions de cet éther possèdent au plus haut degré les propriétés fluorescentes. L'éther méthylique et l'éther éthylique se combinent tous les deux avec les acides et donnent des sels bien caractérisés.

Lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur l'acide oxytéréphtalamique dans une solution alcoolique, d'après la méthode de M. Griess, on obtient une série de dérivés qui correspondent aux dérivés obtenus par ce chimiste au moyen de l'acide oxybenzamique.

Quand, au lieu d'employer une solution alcoolique, on opère dans une solution aqueuse, il y a dégagement de grandes quantités d'azote et il se sépare peu à peu une substance blanchâtre qui est l'*acide oxytéréphtalique*, $C^8H^6O^5$. Les sels de l'acide oxytéréphtalique cristallisent bien. Les éthers neutres sont liquides. Le *chlorure oxytéréphtalique* est aussi un liquide qui se décompose avec facilité au contact de l'eau ou des alcools.

Sur quelques dérivés naphtaliques, par **M. L. DUSART** (1).

L'auteur s'est proposé d'étudier les produits d'oxydation de la nitronaphtaline.

Quand on chauffe dans une cornue tubulée à une température de 140° un mélange d'une partie de nitronaphtaline, d'une partie de potasse caustique et de 2 parties de chaux éteinte et qu'on y fait passer un courant très-lent d'oxygène ou d'air, le gaz est absorbé lentement, le mélange jaunit, et au bout de 10 à 12 heures l'oxydation de la nitronaphtaline est presque complète.

La matière retirée de la cornue cède à l'eau un sel de potasse fortement coloré en jaune rougeâtre d'un pouvoir colorant considérable. Les acides ajoutés en petit excès à la solution la font prendre en une épaisse bouillie formée d'un corps jaune très-beau que les lavages à l'eau amènent à un état de pureté presque complète.

La saveur de cet acide, que l'auteur nomme nitroxynaphtalique, est fraîche d'abord, puis amère. Il fond vers 100° et n'est pas volatil ; il se dissout dans l'eau, l'alcool, l'esprit de bois et l'acide acétique ; ce dernier corps le laisse cristalliser, par refroidissement, en belles aiguilles jaune d'or.

Il joue le rôle d'un acide faible, et forme avec les alcalis des sels très-colorés, très-solubles, cristallisables, donnant avec les sels métalliques des précipités diversement colorés. Le bisulfite de soude s'y

(1) *Comptes rendus*, T, LII, p. 1183. Juin 1861.

Digitized by Google

combine pour former un sel incolore; l'acide nitrique l'attaque vivement et donne de l'acide oxalique ainsi qu'une résine qui, par une action prolongée, se transforme en acide phtalique.

Il s'échauffe au contact de l'acide sulfurique en développant de l'acide sulfureux.

La formule de cet acide est $C^{20}H^{7}(AzO^{4})O,HO$.
Celle des sels est $C^{20}H^{7}(AzO^{4})O,MO$.

Il ne diffère donc de la nitronaphtaline que par 1 équivalent d'oxygène et 1 équivalent d'eau (1).

Les agents réducteurs le changent en une nouvelle substance, l'oxynaphtylamine; c'est une base faible qui ne peut exister à l'état de liberté sans se colorer avec rapidité; au contact des alcalis en excès elle prend instantanément une couleur noir verdâtre. Elle se combine avec les acides énergiques en formant des sels, souvent cristallins, et qui se colorent rapidement.

Chauffée avec un excès de potasse elle dégage de l'ammoniaque en se dissolvant et donne une liqueur colorée en vert intense comparable à la solution du manganate de potasse; les acides en précipitent un acide rouge violacé.

L'auteur attribue à ce corps la formule $C^{20}H^{10}AzO^{2}$,
celle du chlorhydrate étant $C^{20}H^{10}AzO^{2}ClH$.

L'équivalent a été contrôlé par l'analyse du sel de platine, que son instabilité rend, du reste, difficile à obtenir à l'état de pureté.

Sur la rhamnoxanthine, par **M. PHIPSON** (2).

Dans le numéro d'octobre 1853 du *Journal de Pharmacie et de Chimie*, on trouve une note de M. Buchner sur la rhamnoxanthine, matière colorante nouvelle extraite par lui de l'écorce des racines d'une espèce de nerprun désignée sous le nom de *Rhamnus frangula*. La même matière colorante vient d'être trouvée par M. Phipson dans l'écorce même de l'arbre, ainsi que dans l'écorce du nerprun purgatif (*Rhamnus catharticus*). Cette matière, dont la coloration est jaune, paraît, d'a-

(1) Cela revient à dire que le nouvel acide renfermerait tous les éléments de la nitronaphtaline plus HO^{2}, ce qui nous paraît peu probable. En effet, nous voyons souvent le groupe HO^{2} se substituer à du chlore, etc., mais non s'ajouter purement et simplement. $H^{2}O^{2}$ pourraient se fixer sur la nitronaphtaline ou encore $2HO^{2}$ pourraient s'ajouter à deux molécules de nitronaphtaline, et former le composé $C^{40}H^{16}(AzO^{4})^{2}O^{4}$ qui donnerait par réduction la base $C^{40}H^{20}Az^{2}O^{4}$. Ces formules rentrent dans la composition générale des matières azotées. Celles que donne l'auteur ne sont pas dans ce cas. A. W.

(2) *Chemical News*, n° 73, p. 255. Avril 1861.

Digitized by Google

près l'auteur, préexister spécialement dans les couches du liber et les vaisseaux du tube médullaire. Pour l'extraire, M. Phipson opère de la manière suivante : l'écorce est laissée pendant trois ou quatre jours au contact du sulfure de carbone ; la solution est évaporée à siccité, et le résidu repris par l'alcool, qui dissout la matière colorante en prenant une belle teinte jaune d'or et laisse une matière grasse insoluble. L'alcool est enlevé à son tour par distillation, et le résidu alcoolique, repris par l'éther, fournit des cristaux de rhamnoxanthine. Cette matière, insoluble dans l'eau et les acides, fond à 250° et se sublime sans altération à peu près à la même température. Les cristaux ainsi sublimés sont d'une grande pureté. Ils possèdent une composition qui correspond à la formule $C^{12}H^{6}O^{6}$. La rhamnoxanthine est soluble dans les alcalis, auxquels elle communique une coloration rouge. Soumise à l'action de l'acide sulfurique concentré, elle se change en une substance d'un vert émeraude éclatant. Traitée par l'acide nitrique elle donne de l'acide oxalique et un acide azoté déjà examiné par M. Casselmann sous le nom d'acide nitro-frangulique, et auquel M. Phipson attribue la formule $C^{12}H^{4}Az^{2}O^{12}$ (1).

La rhamnoxanthine peut être employée comme matière tinctoriale; elle paraît avoir plus d'affinité pour la soie et la laine que pour le coton.

Composition chimique de la kavahine, par **M. CUZENT** (2).

La kavahine, principe cristallisé retiré par l'auteur du kava, *Piper méthysticum*, présente la composition suivante :

Carbone	65,847
Hydrogène	5,643
Oxygène	28,510
	100,000

Ce principe ne renferme pas d'azote, comme M. Gobley l'affirme; il ne possède aucun des caractères des alcalis.

(1) Cette formule est peu probable. En effet elle représente un dérivé nitré de la rhamnoxanthine où 2 atomes d'hydrogène seraient remplacés par $Az^{2}O^{6}$. Il nous paraît probable que l'auteur a analysé un mélange de rhamnoxanthine mononitrée et de rhamnoxanthine dinitrée. Cette supposition est appuyée par ses analyses, qui ne s'accordent nullement avec la formule $C^{12}H^{4}Az^{2}O^{12}$; celle-ci exige $C=36,0$; $H=2,0$; $Az=14,0$, et l'auteur a trouvé $C=39,0$; $H=1,9$; $Az=11,4$.
A. W.

(2) *Comptes rendus*, T. LII, p. 205. Février 1861.

Digitized by Google

Sur l'emploi des réactifs colorants pour la découverte de la strychnine, par M. William GUY (1).

Les réactifs qui, au contact d'une solution de strychnine dans l'acide sulfurique, développent des colorations remarquables, et que l'analyse met à profit pour la découverte de cet alcaloïde, sont : le bichromate de potasse, le ferricyanure de potassium et les peroxydes de manganèse et de plomb, auxquels il faut encore ajouter le permanganate de potasse. M. William Guy s'est proposé d'étudier, en plusieurs mémoires, les conditions d'emploi et la valeur relative de ces réactifs; son premier travail, que nous analysons en ce moment, s'occupe spécialement de la meilleure manière de les employer. On peut le résumer de la manière suivante : Lorsqu'on fait usage de ces réactifs il faut tenir soigneusement compte des colorations que quelques-uns d'entre eux communiquent par eux-mêmes à l'acide sulfurique : le bichromate, qui le colore en jaune, le ferricyanure, qui après l'avoir teinté de la même manière finit par le colorer en bleu, le permanganate, qui lui communique une nuance verte, sont dans ce cas. Mais les deux peroxydes ne produisent rien de semblable : aussi, *a priori*, paraissent-ils d'un emploi préférable. Pour exécuter les réactions dans les meilleures conditions, il faut faire usage de petites coupelles en verre émaillé opaque, y laisser tomber les substances goutte à goutte, et les remuer doucement avec une petite baguette de verre. On doit d'abord dissoudre la strychnine dans l'acide sulfurique, car cette dissolution peut, par diverses réactions, indiquer la présence d'autres alcaloïdes, puis introduire dans cette dissolution le réactif à l'état solide. En opérant ainsi, on voit la réaction se produire avec beaucoup de lenteur, tandis qu'au cas où l'on opère avec le réactif dissous elle disparaît quelquefois tellement vite que l'on peut à peine observer sa production. Telles sont les premières observations faites par M. Guy; il se propose de faire connaître bientôt quel est celui des réactifs précédents dont l'emploi doit être préféré, et quel est son degré de sensibilité.

(1) *Chemical News*, n° 76, p. 301. Mai 1861.

Digitized by Google

CHIMIE ANIMALE.

Sur le sucre contenu dans l'urine normale, par **M. BENCE JONES** (1).

La découverte récemment faite par M. Brücke du sucre dans l'urine normale a engagé M. Bence Jones à faire quelques expériences sur ce sujet, et notamment à comparer la sensibilité des divers procédés qui ont été appliqués à la recherche et au dosage du glucose.

Nous avons déjà indiqué (2) un des procédés employés par M. Brücke pour découvrir la glucose dans l'urine normale. Ce procédé repose sur la formation du glucosate de potasse cristallin et insoluble dans l'alcool. Un autre procédé décrit par le même auteur consiste à précipiter l'urine successivement par l'acétate neutre, puis par le sous-acétate de plomb, à filtrer et à traiter la liqueur filtrée par l'ammoniaque. Il se forme un nouveau précipité qui renferme la plus grande partie du sucre. Le précipité formé par le sous-acétate de plomb en renferme une petite quantité; celui que forme l'acétate neutre n'en renferme point. Lorsqu'on décompose par l'hydrogène sulfuré les précipités plombiques et surtout le précipité par l'ammoniaque, dans lequel presque toute la quantité de sucre est concentrée, on obtient des solutions incolores réduisant la liqueur de Fehling et dans lesquelles, d'après M. Bence Jones, la quantité de sucre peut être déterminée par le saccharimètre ou par la fermentation. Le procédé par l'acétate de plomb est le plus sensible de tous.

En ce qui concerne l'usage du saccharimètre, il est à remarquer qu'il exige l'emploi de liqueurs décolorées. Si donc on veut l'appliquer à la recherche du sucre dans l'urine, il devient nécessaire de décolorer celle-ci, soit par le charbon animal, soit par l'acétate de plomb et l'ammoniaque, comme l'a recommandé E. Robiquet. Or le charbon animal retient du sucre et, d'après ce qui a été établi plus haut, il en est de même du précipité plombique. Il en résulte que de petites quantités de sucre contenues dans l'urine ne peuvent pas être décelées *directement* par le saccharimètre.

Le procédé de la fermentation ne donne pas non plus de résultats satisfaisants, lorsqu'il est directement appliqué à l'urine. Car dans le

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIV, p. 22. Avril 1861.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 47.

Digitized by Google

résidu de la concentration, une quantité notable d'urée et surtout l'oxalate d'urée, dans le cas où on aurait ajouté de l'acide oxalique pour enlever la plus grande partie de l'urée, arrêtent ou entravent la fermentation.

Le procédé qualitatif le plus délicat pour découvrir de petites quantités de sucre est celui de M. Pettenkofer. Il consiste, comme on sait, à décolorer le liquide, à ajouter quelques gouttes d'une solution concentrée de glycocholate de soude (cholate de soude), ou de cholalate de soude, puis trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique concentré, et à chauffer ensuite à une douce chaleur. En présence du sucre, il se développe une magnifique couleur pourpre.

En résumé, les expériences de M. Bence Jones ont pleinement confirmé les faits annoncés par M. Brücke, et signalent dans l'urine normale une quantité de sucre qu'on peut évaluer de 2 à 3 grammes.

Composition du pus, par M. C. GIESECKE (1).

Pus inodore, crèmeux, épais, jaunâtre, faiblement alcalin, provenant d'un abcès à la hanche. Densité, 1,022.

Albumine	4,38
Corpuscules du pus, mucus, avec un peu de leucine et de glutine	4,65
Cholestérine, avec un peu de graisse neutre	1,09
Chlorure de sodium	0,59
Soude, de l'albuminate de soude, avec un peu de phosphate de soude et très-peu de sulfate de potasse	0,32
Phosphates de magnésie, de chaux et de protoxyde de fer	0,21
Eau	88,76
	100,00

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 110. [Nouv. sér., T. XLI.] Janvier 1861.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALE.

Action de l'acide sulfureux sur quelques métaux et sur quelques oxydes métalliques, par M. H. SCHIFF (1).

Dans une série d'expériences ayant pour but de trouver des procédés indirects pour l'analyse de mélanges salins, M. Schiff a étudié la manière dont se comportent divers sulfates métalliques lorsqu'on les chauffe dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque. Il a trouvé que dans ces circonstances les sulfates de plomb et de zinc ne sont pas sensiblement altérés. Le sulfate ferreux, au contraire, perd tout son acide déjà à la température produite à l'aide d'une lampe à alcool. Quant au sulfate de cuivre, on ne réussit jamais à en chasser complétement l'acide sulfurique; au lieu d'oxyde cuivrique, ce sel laisse un résidu d'oxyde cuivreux.

L'auteur ayant attribué cette réduction à l'action de l'acide sulfureux pouvant provenir de la décomposition du sulfate d'ammoniaque formé à une basse température, a été conduit à s'occuper de la manière dont certains oxydes métalliques et certains cristaux se comportent vis-à-vis de l'acide sulfureux aux températures élevées. On sait peu de chose sur ce sujet : on connaît l'expérience de l'incandescence du *peroxyde de plomb* dans l'acide sulfureux. D'après M. A. Overbeck, le *peroxyde de manganèse* n'est pas attaqué dans les mêmes circonstances. M. Schiff a trouvé, au contraire, qu'il se forme du sulfate manganeux lorsqu'on chauffe doucement le peroxyde de manganèse dans l'acide sulfureux. Toutefois, on ne remarque pas d'incandescence.

M. Mahla a annoncé (2) que le *peroxyde de fer* est réduit à l'état de protoxyde, que le *sesquioxyde de chrome* reste inaltéré, et que l'*oxyde cuivrique* est transformé en oxyde cuivreux. Ces indications sont exactes, si ce n'est que l'oxyde de cuivre n'est pas réduit intégralement; il se forme du sulfate de cuivre aux dépens d'un tiers de l'oxyde, en vertu de l'équation :

$$3Cu^2\cancel{O} + \cancel{S}\cancel{O}^2 = \cancel{S}Cu^2\cancel{O}^4 + Cu^2\cancel{O}.$$

L'*oxyde de zinc* n'éprouve aucune altération. Celu de *plomb* est

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 92. [Nouv. sér., T. XLI.] Janvier 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXXI, p. 255.

Digitized by Google

transformé en sulfure mélangé de quantités variables de sulfate. L'*acide tungstique* ne peut être réduit qu'à l'état d'oxyde bleu.

Le *fer métallique des pharmacies* (préparé par voie mécanique) brûle dans l'acide sulfureux et donne du sulfure de fer, avec une petite proportion de sulfate ferreux. Le *plomb* fournit principalement du sulfure. L'*étain* très-divisé se transforme, avec une vive incandescence, en un mélange de bioxyde et de bisulfure d'étain.

L'*antimoine* est difficilement attaqué et donne du sulfure d'antimoine amorphe rouge. L'*arsenic* ne décompose l'acide sulfureux qu'à l'état de vapeur; on obtient deux sublimés, l'un de sulfure d'arsenic, l'autre d'acide arsénieux.

Le *cuivre*, le *mercure*, le *bismuth* ne subissent aucune altération. Le *potassium* brûle avec vivacité et laisse un résidu formé de polysulfure, d'hyposulfite et de sulfate.

Réaction particulière de l'acide hypoazotique sur le protoxyde de cuivre, par **M. E. LENSSEN** (1).

Le protochlorure de cuivre, en solution assez étendue, mais fortement acide, donne, lorsqu'on y ajoute une goutte d'acide azotique fumant, une coloration d'un beau bleu indigo foncé. La même réaction est produite par l'azotite de potasse. Elle est due à l'action de l'acide hypoazotique sur le sel de protoxyde de cuivre; car ni le bioxyde gazeux, ni l'acide azotique fumant préalablement étendu d'eau, et ainsi privé d'acide hypoazotique, ne sont capables de la produire.

La coloration bleue est très-caractéristique et peut servir à reconnaître la présence de l'acide hypoazotique; elle est moins applicable à la recherche du protoxyde de cuivre, parce que dans les solutions cuivreuses très-étendues elle est difficile à distinguer de la couleur des sels cuivriques.

Sur le tungstène et sur quelques alliages de ce métal, par **M. F. A. BERNOULLI** (2).

L'auteur s'est proposé dans ce travail d'étudier particulièrement les alliages du tungstène avec divers métaux. Ayant cherché d'abord à obtenir le tungstène métallique à l'état fondu, il n'a pas réussi, quoique disposant de moyens de chauffage très-perfectionnés.

Le tungstène s'est toujours présenté sous forme d'une poudre noire

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 50. 1861. N° 1.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXI, p. 573. 1860. N° 12.

Digitized by Google

d'une densité de 17,1 à 17,3 pour le métal réduit par le charbon, et de 17,9 à 18,2 pour le métal réduit par l'hydrogène.

En fondant des tournures de fonte grise avec de l'acide tungstique, ou de la fonte blanche avec addition de charbon, l'auteur a obtenu des alliages jouissant de propriétés remarquables et surtout d'une grande dureté. Il admet que le carbone qui se trouve dans la fonte à l'état de combinaison n'agit pas sur l'acide tungstique, et que le carbone à l'état de mélange réduit seul le tungstène en métal. En effet les alliages obtenus renfermaient encore du carbone, et cela dans une proportion allant jusqu'à 5,18 %. L'acide tungstique peut être remplacé, dans la préparation de ces alliages, par le wolfram ou par la schéelite.

En ce qui concerne le cuivre, le plomb, l'antimoine, le bismuth, le zinc, le nickel et le cobalt, la fusion d'un mélange de ces métaux avec le tungstène ne fournit pas d'alliage. En réduisant un mélange des oxydes, on obtient des alliages très-peu fusibles. La fusion du tungstène avec l'argent donne soit des culots non homogènes, soit des masses infusibles. Il en est de même de l'or.

Sur les degrés d'oxydation de l'acide tungstique. On sait que l'acide tungstique prend, dans certaines circonstances, une couleur verte. On a supposé que cette coloration pouvait être due à une réduction partielle de l'acide. Il n'en est rien : en effet, l'acide tungstique jaune chauffé au rouge blanc, dans un courant d'oxygène, devient vert et prend en même temps une texture cristalline.

La même transformation a lieu quand on chauffe l'acide dans un creuset, au milieu d'une atmosphère oxydante; on observe en même temps une sublimation partielle de l'acide dans le creuset. En réduisant par l'hydrogène l'acide jaune et l'acide vert, on s'assure que leur composition est exactement la même et qu'ils constituent par conséquent deux modifications isomériques d'une même combinaison oxygénée. A ces deux modifications, dont l'auteur propose de désigner la seconde sous le nom d'acide *pyrotungstique* (*b*), en réservant à la première le nom d'acide *tungstique* (*c*), vient se joindre un troisième acide tungstique, l'acide *métatungstique* (*a*), de M. Scheibler, entièrement soluble dans l'eau (1).

Les expériences de M. Bernoulli le conduisent à assigner au tungstène l'équivalent 93,4. Ses analyses ont donné des nombres variant de 93,22 à 93,97.

(1) *Monatsberichte der Berliner Akademie.* Avril 1860, p. 208.

Digitized by Google

Après avoir cité un certain nombre d'anciennes analyses de wolfram et de schéelite, en mettant les siennes en regard, il termine en proposant pour le dosage de l'acide tungstique le procédé suivant : Les tungstates insolubles, réduits en poudre fine, sont fondus, dans un creuset de platine, avec du carbonate de soude. La masse fondue est reprise par l'eau; la solution aqueuse, filtrée pour séparer les oxydes métalliques insolubles, est neutralisée à chaud par l'acide acétique. La silice, s'il y en a, est précipitée complétement par un léger excès d'acide acétique, et peut être séparée par filtration.

La solution est traitée par l'acétate de plomb; il se précipite du tungstate de plomb, PbO,WO^3, facile à laver. Ce sel est mis en digestion, avec le filtre, pendant une demi-heure, dans du sulfhydrate d'ammoniaque, qui dissout l'acide tungstique et précipite le plomb à l'état de sulfure. La nouvelle solution, filtrée, est évaporée à siccité dans une capsule de platine avec addition d'acide azotique, et le résidu est calciné et pesé.

Si l'acide renfermait de l'acide niobique, il faudrait, avant d'achever l'évaporation à sec avec l'acide nitrique, reprendre par l'ammoniaque étendue, qui laisserait l'acide niobique non disssous.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur un nouveau mode de reproduction du fer oligiste et de quelques oxydes naturels, par **M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE** (1).

L'auteur propose d'appeler *agents minéralisateurs* certains corps gazeux qu'on rencontre dans la nature parmi les émanations de toute sorte et qui, sans se fixer sur aucune des substances qu'ils touchent, les transforment, ou les transportent en les transformant en matières minérales absolument semblables à celles qu'on rencontre dans la nature : tels sont, par exemple, l'hydrogène, le fluorure de silicium, l'acide carbonique, etc.

Il était curieux de rechercher si l'acide chlorhydrique est à lui seul un agent minéralisateur : c'est là l'objet des recherches de M. Deville.

Quand on fait passer un courant très-rapide d'acide chlorhydrique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif et contenant du ses-

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 1264. Juin 1861.

Digitized by Google

quioxyde de fer, celui-ci se transforme en sesquichlorure de fer qui se condense dans les parties encore chaudes de l'appareil, et en eau qui est entraînée beaucoup plus loin avec l'excès d'acide chlorhydrique. Mais si le courant gazeux est lent, on ne voit pas se former la moindre trace de chlorure; il sort de l'appareil autant d'acide chlorhydrique qu'il en est entré, et le sesquioxyde amorphe est transformé en fer oligiste de la plus grande beauté, tout à fait semblable par ses formes, son irisation et son éclat, soit au fer oligiste de l'île d'Elbe, soit au fer spéculaire des volcans : il ne s'est pas consommé trace d'acide chlorhydrique.

Quand la température atteint le rouge vif de la fusion de l'argent, on obtient, sans qu'il y ait transport sensible de la matière (c'est le caractère inattendu de cette expérience), des cristaux identiques à ceux de l'île d'Elbe. Les angles ont été mesurés avec soin. Dans ces conditions il se dégage toujours une petite quantité de chlore, ce qui fait que les cristaux sont magnétiques comme la plupart des cristaux de fer oligiste, par suite de la présence d'un peu de fer oxydulé répandu dans la matière : aussi trouve-t-on un peu moins d'oxygène qu'il n'en faut pour constituer le sesquioxyde de fer.

Quand on opère à une température moins élevée, on obtient le fer spéculaire des volcans, c'est-à-dire des lames rhomboïdales aplaties portant sur leurs bords l'indication des faces du rhomboèdre primitif.

Un échantillon de lave de l'Etna sur lequel M. Deville a dirigé un courant lent d'acide chlorhydrique sec, s'est recouvert de cristaux de fer spéculaire nés sur place et dont le transport est au moins insensible.

Il est donc complétement inutile de faire intervenir l'action de la vapeur d'eau concurremment avec l'acide chlorhydrique pour expliquer la formation du fer oligiste des volcans; le gaz, à l'état de siccité absolue, enlève aux laves le fer qui s'y trouve combiné et l'isole en le déposant *sur place* à l'état de fer oligiste.

M. Deville a fait cristalliser par le même procédé, en octaèdres, l'acide stannique, la magnésie et l'oxyde rouge de manganèse. L'acide stannique se présente en octaèdres qui paraissent carrés; mais ils n'ont pu être mesurés en raison de leur petitesse. Il en est de même de la magnésie qui, seule ou mélangée avec un peu de sesquioxyde de fer, se transforme *sans perte* dans l'acide chlorhydrique gazeux, en petits cristaux (1) sur lesquels on observe les facettes d'un triangle équilatéral qui peuvent appartenir à la périclase.

(1) M. Dumas (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LV, p. 190) a trouvé de la magnésie cristallisée en lames hexagonales dans le chlorure de ma-

Digitized by Google

L'auteur termine en faisant remarquer combien les agents gazeux des émanations actuelles ont de puissance encore inconnue pour former les minéraux, et combien il est nécessaire d'étudier leurs effets avant de supposer l'intervention inutile et probablement nuisible d'un grand nombre de produits de laboratoire.

Production artificielle des oxydes de manganèse et de fer, et cas nouveaux d'épigénie et de pseudomorphisme,
par M. Fréd. KUHLMANN (1).

M. Kuhlmann ayant fait réparer un four où il avait calciné un mélange de craie et de résidu de la fabrication du chlore en vue de la préparation économique du chlorure de calcium, a remarqué que, dans la partie de la masse de chlorure de calcium la plus rapprochée du foyer, sur les points où ce chlorure pénétré de protoxyde de manganèse a pu séjourner quelque temps et où il a subi l'action de la température d'un feu oxydant, il y avait des cavités tapissées de magnifiques cristaux noirs et que les parties superficielles de la masse avaient acquis une couleur bleue très-éclatante.

Les cristaux noirs étaient formés d'un oxyde particulier de manganèse contenant 3 1/2 % d'oxyde de fer et d'une composition correspondant à la hausmannite Mn^3O^4; ils présentaient cette particularité que leur forme cristalline se rapproche de celle de l'acerdèse Mn^2O^3,HO.

On peut faire plusieurs hypothèses sur la réaction qui a donné naissance à la formation des cristaux de hausmannite. L'auteur pense que cette formation est le résultat de l'oxydation graduelle du protoxyde de manganèse au milieu de la masse de chlorure de calcium fondu, et que la volatilisation ou la décomposition de ce chlorure a facilité la formation des géodes remarquables qui se sont formées dans ce four. Il dit à l'appui de cette opinion qu'il a obtenu de la hausmannite en calcinant directement du chlorure de calcium avec du protoxyde de manganèse dans un têt à griller. Il a obtenu de même du fer oligiste en fondant du peroxyde de fer amorphe dans du chlorure de calcium, et de l'oxyde magnétique cristallisé en chauffant le même chlorure avec du sulfate de protoxyde de fer dans un creuset couvert.

Dans le même four, il s'est trouvé un point de maçonnerie où il

gnésium : « La magnésie cristallise dans son chlorure comme le sesquioxyde de fer dans le sel marin; en ce point elle diffère essentiellement de la chaux. » En effet, dans toutes les expériences de M. Sainte-Claire Deville, la chaux mélangée accidentellement aux matières qu'il traite par l'acide chlorhydrique s'en sépare toujours à l'état de chlorure de calcium après l'opération.

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 1283. Juin 1861.

Digitized by Google

s'était formé une magnifique géode de fer oligiste cristallisé en rhomboèdres basés, magnétique et même polaire comme beaucoup de fers oligistes naturels. Ces cristaux ne contenaient que des traces de manganèse et se trouvaient fixés à la maçonnerie par une couche de silicate de fer également cristallisé.

L'auteur pense que toutes ces cristallisations peuvent avoir lieu à la faveur d'une matière liquéfiable à une haute température et qui, à l'état liquide, permet aux molécules des masses minérales cristallisables de se mouvoir librement ou par entraînement au moyen d'un courant d'air, de vapeur d'eau surchauffée ou de certains corps ayant la propriété de se volatiliser (1).

La matière bleue dont il a été question plus haut consiste en manganate de chaux qui est cristallisé, et présente une couleur bleu d'outremer magnifique. On avait vainement cherché à produire ce sel jusqu'à ce jour. Il est insoluble dans l'eau, mais il a peu de stabilité en présence de ce liquide, car il se transforme, comme les autres manganates, en permanganate et en acide permanganique sous l'influence des acides et même de l'acide carbonique.

Les conditions de la formation de ce corps reposent, selon toute probabilité, sur la décomposition du chlorure de calcium par la vapeur d'eau, et sur une certaine solubilité de la chaux dans le chlorure non décomposé; la chaux se trouverait alors dans des conditions favorables pour réagir sur l'oxyde de manganèse.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'acide carbonique libre dans les eaux potables, par M. PETTENKOFER (2).

M. Pettenkofer, qui a déjà proposé de doser l'acide carbonique de l'air au moyen de l'eau de chaux, applique maintenant le même réactif à la détermination de l'acide carbonique libre des eaux potables. Pour cela il ajoute à l'eau un volume connu d'une solution titrée de

(1) Voir à cet égard, et concernant l'influence que peut exercer l'acide chlorhydrique dégagé sur la production du fer oligiste, le mémoire de M. H. Deville, p. 325.

(2) *Journal für pracktische Chemie*, T. LXXXII, p. 32. 1861. N° 1.

Digitized by Google

chaux, et il titre ensuite jusqu'à réaction alcaline avec une solution d'acide oxalique d'une valeur connue.

Il est indispensable toutefois de prendre diverses précautions, afin d'arriver à des résultats satisfaisants. En premier lieu, le carbonate de chaux formé ne se dépose pas immédiatement, mais reste au contraire dissous pendant un certain temps; il possède alors une réaction alcaline qui troublerait le titrage, si on n'avait eu soin de laisser la liqueur reposer pendant 8 ou 10 heures. La présence de sels alcalins et de sels de magnésie peut constituer une autre source d'erreurs : les sels alcalins en se transformant en carbonates dont la réaction est alcaline, et la magnésie en se précipitant à l'état d'hydrate, et en exigeant alors un temps assez long pour être saturée par l'acide oxalique. On évite ces inconvénients par l'addition d'une certaine quantité de chlorure de calcium et de sel ammoniac.

L'eau de chaux peut servir à distinguer, dans une eau, l'acide carbonique libre de celui qui est en combinaison à l'état de bicarbonate, et même jusqu'à un certain point à déterminer la quantité de cet acide. En effet, le bicarbonate de chaux en dissolution n'exerce aucune action sur le papier de curcuma. Le carbonate neutre de chaux, au contraire, au moment même où il vient de se former, possède une réaction alcaline sensible. Si donc une eau prend une réaction alcaline après addition du premier centimètre cube d'eau de chaux, elle ne renferme pas d'acide carbonique libre dans le sens strict du mot, bien qu'elle puisse en contenir une quantité notable dans le sens ordinaire, c'est-à-dire à l'état de bicarbonate.

Dans les eaux minérales acidules on peut doser l'acide carbonique, comme il a été dit plus haut, en ayant soin de les étendre d'eau distillée pure d'acide carbonique, afin d'éviter les déperditions possibles de ce gaz.

Notices chimiques, par **M. A. MUELLER** (1).

Préparation de l'hydrate de baryte au moyen de l'oxyde de zinc. Cette préparation se fait comme lorsqu'il s'agit de décomposer le sulfure de barium par l'oxyde de cuivre; elle réussit très-facilement. Il faut garder une petite quantité de sulfure de barium en réserve pour précipiter l'excès d'oxyde de zinc qui a pu se dissoudre dans l'eau de baryte.

Si le sulfure renfermait un sel thionique, il faudrait calciner l'hydrate de baryte avec du nitrate de baryte, reprendre par l'eau et séparer le sulfate par filtration.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 52. 1861. N° 1.

Digitized by Google

Action réciproque des sulfates alcalins et des carbonates terreux. On sait que les sulfates terreux et les carbonates alcalins, mis en digestion à froid, se transforment en sulfates alcalins et en carbonates terreux. Toutefois, le sulfate d'ammoniaque, formé à la température ordinaire, éprouve à chaud une décomposition inverse avec les carbonates terreux.

Lorsque la digestion se fait à la température ordinaire en présence d'acide carbonique libre, les carbonates terreux et les sulfates alcalins donnent toujours une quantité considérable de sulfates terreux et de bicarbonates alcalins. La réaction n'est jamais complète ; elle n'en est pas moins intéressante à cause des applications qui peuvent en être faites soit à la géologie, soit à la théorie de la nutrition des plantes.

Emploi de la baryte pour les analyses de cendres des végétaux. La solution chlorhydrique des cendres est additionnée d'acide sulfurique en quantité suffisante pour saturer une portion des alcalis et toutes les autres bases, puis évaporée presque à sec, reprise par l'eau, filtrée et légèrement alcalisée par l'eau de baryte. Il se produit un précipité qu'on sépare par filtration. La liqueur est ensuite précipitée complétement par l'eau de baryte, filtrée, et enfin saturée d'acide carbonique, avec ébullition, et filtrée de nouveau.

Les alcalis restent dans la dernière liqueur à l'état de carbonates ou de chlorures. Le premier précipité renferme principalement les bases faibles et les phosphates terreux avec une petite quantité de phosphate de baryte. Le second précipité renferme la chaux, la magnésie ; le troisième du carbonate de baryte avec des traces de chaux et de magnésie.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur un nouveau procédé pour préparer les dérivés chlorés des hydrocarbures homologues avec la benzine et sur le cyanure de xylényle, par **M. A. CHURCH** (1).

On réussit très-bien à préparer les produits chlorés des termes supérieurs de la série de la benzine de la manière suivente : On recouvre d'un excès d'acide chlorhydrique du bichromate de potasse finement pulvérisé, placé dans une fiole munie d'un tube condenseur; on chauffe doucement, jusqu'à ce que le dégagement du chlore commence ; on ajoute

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 127. 1861. N° 2. Et *Chemical News*, p. 4. 1861. N° 1.

Digitized by Google

alors le carbure d'hydrogène sur lequel on veut opérer, et on maintient le tout à une douce chaleur. L'opération se termine rapidement. On enlève le produit qui surnage, et on le lave à l'acide chlorhydrique, à la potasse et à l'eau, on le sèche sur le chlorure de calcium, et enfin on le chauffe pour chasser l'hydrocarbure non attaqué qu'il peut renfermer.

Le chlorure de *phényle* et celui de *toluyle* peuvent être distillés sans altération; mais ceux de *xylényle* et de *cyményle* se décomposent au-dessus de 200°.

Le chlorure de xylényle possède une odeur aromatique et bout à 216-218°, mais en dégageant des vapeurs chlorhydriques. Il a été préparé avec du xylène pur $C^{16}H^{10}$ provenant du goudron de houille.

Densité 1,135.

Distillé avec du cyanure de potassium, il donne une huile pesante, d'une odeur désagréable; c'est le *cyanure de xylényle* $C^{16}H^{9},C^{2}Az$, qui, chauffé avec de la potasse, se transforme en *xylylate* de potasse $C^{18}H^{9}KO^{4}$.

Le chlorure de cyményle (chlorocymol) possède une densité d'environ 1,146, et fournit, lorsqu'on le distille avec le carbonate d'ammoniaque, une base huileuse présentant les propriétés de la cymidine.

Note sur le chlorure de camphoryle, par **M. A. MOITESSIER** (1).

On obtient facilement le chlorure de camphoryle en chauffant pendant 8 ou 10 heures à 100° un mélange de 1 équivalent d'acide camphorique hydraté et de 2 équivalents de perchlorure de phosphore. L'action, très-vive au début, est accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique; il se produit en même temps de l'oxychlorure de phosphore qui facilite la réaction en dissolvant les deux substances.

Quand le liquide de la cornue ne laisse plus déposer, par le refroidissement, des cristaux d'acide camphorique anhydre, il suffit d'élever la température à 150° afin de chasser l'oxychlorure de phosphore; le chlorure de camphoryle reste dans la cornue.

L'acide camphorique anhydre est difficilement attaqué par le perchlorure de phosphore; la réaction s'effectue mieux si le mélange est dissous dans l'oxychlorure de phosphore.

Le chlorure de camphoryle est un liquide jaunâtre, plus dense que l'eau. Sa formule est $C^{10}H^{14}O^{2},Cl$; il se décompose lentement au contact de l'eau froide et rapidement au contact de l'eau bouillante. La

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 871. Avril 1861.

Digitized by Google

chaleur l'altère. Vers 200° il se décompose complétement en dégageant de l'acide chlorhydrique; il se forme en même temps un sublimé d'acide anhydre, et il distille une huile épaisse ayant l'odeur de l'essence de citron. A 100° son altération commence déjà.

Le gaz ammoniac sec et le carbonate d'ammoniaque le changent en camphoramide $C^{10}H^{18}Az^2O^4$. Celle-ci s'obtient par évaporation sous forme d'une matière visqueuse qui se concrète au bout de plusieurs semaines en une masse à cassure cristalline.

L'aniline l'attaque vivement et donne un composé solide qui paraît être la camphoranilide.

Recherches sur l'acide lactique,
par MM. Ad. WURTZ et C. FRIEDEL (1).

La formation de l'acide lactique par l'oxydation directe du propylglycol a suggéré l'idée qu'on pouvait admettre dans cet acide l'existence d'un radical diatomique, le lactyle $(\cancel{C}^3H^4\cancel{O})''$ dérivé du propylène $(\cancel{C}^3H^6)''$ par oxydation, comme l'acétyle dérive de l'éthyle. On a envisagé dès lors l'acide lactique comme un acide diatomique de la forme

$$\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^3H^4\cancel{O})'' \\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2.$$

Les recherches suivantes fortifient ce point de vue.

Ethers lactiques. M. Wurtz a décrit antérieurement le lactate diéthylique et l'acide éthyl-lactique qui se forme lorsque l'éther neutre est décomposé par la potasse caustique.

Mais il existe un autre éther lactique neutre, que M. Strecker a obtenu en distillant le lactate de chaux avec le sulfovinate de potasse; ce chimiste a exprimé la composition de cet éther par la formule $\cancel{C}^6H^{10}(\cancel{C}^2H^5)^2\cancel{O}^6$, qu'on peut écrire :

$$\left.\begin{matrix}H \\ (\cancel{C}^3H^4\cancel{O})'' \\ (\cancel{C}^2H^5)'\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2.$$

Les auteurs se sont assurés que ce composé se forme avec la plus grande facilité lorsqu'on fait chauffer dans des tubes scellés à 170° de l'acide lactique avec de l'alcool.

On soumet le produit à la distillation fractionnée et on recueille ce qui passe entre 150° et 160°. On obtient ainsi un liquide neutre bouillant à 150° sous la pression de $0^m,753$, d'une densité de 1,0542 à 0°; sa

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 1067. Juin 1861.

Digitized by Google

densité de vapeur a été trouvée égale à 4,1494; la théorie exige le nombre 4,07 : c'est le lactate monéthylique.

Le potassium se dissout dans le lactate monéthylique en dégageant de l'hydrogène et en formant le composé

$$\left.\begin{matrix} K \\ (\cancel{C}^3H^4\cancel{O})'' \\ (\cancel{C}^2H^5)' \end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$$

isomérique avec l'éthyl-lactate de potasse. Lorsqu'on traite ce composé en solution alcoolique par l'iodure d'éthyle, il se forme de l'iodure de potassium et de l'éther diéthyl-lactique :

$$\left.\begin{matrix} (\cancel{C}^2H^5)' \\ (\cancel{C}^3H^4\cancel{O})'' \\ (\cancel{C}^2H^5)' \end{matrix}\right\}\cancel{O}^2.$$

On sait, d'un autre côté, que M. Boutlerow a réussi à transformer par un traitement analogue l'éthyl-lactate d'argent en éther diéthyl-lactique.

Ces éthers peuvent donc être transformés les uns dans les autres. Deux d'entre eux, l'acide éthyl-lactique et le lactate monéthylique offrent un des plus curieux exemples d'isomérie; car ils sont formés par le même acide, ils renferment tous deux un seul groupe éthylique, et pourtant l'un est un acide énergique et l'autre un corps parfaitement neutre. Mais ce cas d'isomérie n'est point de ceux qui échappent à toute interprétation rationnelle. Pour s'en rendre compte, il suffit de se rappeler le rôle différent que jouent les deux atomes d'hydrogène dans la molécule de l'acide lactique. L'un d'eux est fortement basique, c'est-à-dire qu'il peut être remplacé facilement par un métal ou par un groupe organique tel que l'éthyle, et dans les deux cas on obtient un composé neutre.

L'autre peut être remplacé facilement par des groupes oxygénés tels que les radicaux d'acides monobasiques, comme dans les acides lacto-benzoïque et lacto-butyrique. Qu'on le remplace par un groupe indifférent, tel que l'éthyle, on doit obtenir un acide puisqu'on n'a pas touché à l'atome d'hydrogène basique.

On peut exprimer ces relations par les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix} H \\ (\cancel{C}^3H^4\cancel{O})'' \\ H \end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$$

Acide lactique.

$$\left.\begin{matrix} H \\ (\cancel{C}^3H^4\cancel{O})'' \\ K \end{matrix}\right\}\cancel{O}^2 \qquad \left.\begin{matrix} H \\ (\cancel{C}^3H^4\cancel{O})'' \\ (\cancel{C}^2H^5)' \end{matrix}\right\}\cancel{O}^2 \qquad \left.\begin{matrix} K \\ (\cancel{C}^2H^4\cancel{O})'' \\ (\cancel{C}^2H^5)' \end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$$

Lactate potassique. Lactate monéthylique. Lactate éthyl-potassique.

$$\left.\begin{matrix} (\cancel{C}^4H^7\cancel{O})' \\ (\cancel{C}^3H^4\cancel{O})'' \\ H \end{matrix}\right\}\cancel{O}^2 \qquad \left.\begin{matrix} (\cancel{C}^2H^5)' \\ (\cancel{C}^3H^4\cancel{O})'' \\ H \end{matrix}\right\}\cancel{C}^2 \qquad \left.\begin{matrix} (\cancel{C}^2H^5)' \\ (\cancel{C}^3H^4\cancel{O})'' \\ K \end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$$

Acide lacto-butyrique. Acide éthyl-lactique. Éthyl-lactate de potasse.

$$\left.\begin{matrix} (\cancel{C}^2H^5)' \\ (\cancel{C}^3H^4\cancel{O})'' \\ (\cancel{C}^2H^5)' \end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$$

Lactate diéthylique.

Digitized by Google

Lactéthylamide $\overline{C}^5H^{11}Az\overline{O}^2$. Les mêmes relations d'isomérie se retrouvent entre deux amides de l'acide lactique, l'éthyl-lactamide ou lactaméthane de M. Wurtz et une amide nouvelle que les auteurs ont obtenue en traitant la lactide de M. Pelouze par l'éthylamine.

Les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur et sans élimination d'eau : il en résulte une substance solide, cristalline, fusible à 48°, distillant à 260°.

Ce corps est dédoublé par la potasse en acide lactique et en éthylamine, tandis que son isomère l'éthyl-lactamide est dédoublé par la potasse en ammoniaque et en acide éthyl-lactique. Les formules

$$[(\overline{C}^3H^4\overline{O})''(\overline{C}^2H^5)'H]Az\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}\overline{O} \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}(\overline{C}^2H^5)'\\ H\\ (\overline{C}^3H^4\overline{O}'')\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Az\\ \\ \overline{O}\end{matrix}$$

rendent compte des réactions de cette nouvelle amide.

Composés polylactiques. Le lactyle possède, comme d'autres radicaux polyatomiques, la propriété de se multiplier dans un seul et même composé, de manière à former des combinaisons pouvant être rapportées à des types condensés.

Ethers dilactiques. Ces composés renferment deux fois le radical lactyle. L'un deux, le dilactate monéthylique, prend naissance par la réaction de l'éther chlorolactique sur le lactate de potasse en solution alcoolique. On chauffe le mélange à 100° dans des tubes scellés. Il se forme du chlorure de potassium et un éther dilactique selon l'équation :

$$\left.\begin{matrix}(\overline{C}^3H^4\overline{O})''\\ (\overline{C}^2H^5)'\\ Cl\end{matrix}\right\}\overline{O} + \left.\begin{matrix}(\overline{C}^3H^4\overline{O})''\\ HK\end{matrix}\right\}\overline{O}^2 = KCl + \left.\begin{matrix}(\overline{C}^3H^4\overline{O})''\\ (\overline{C}^3H^4\overline{O})''\\ (\overline{C}^2H^5)'\\ H\end{matrix}\right\}\overline{O}^3.$$

Éther chlorolactique. — Lactate de potasse. — Éther dilactique.

Le dilactate monéthylique, séparé par l'eau de l'alcool et purifié par distillation, est un liquide incolore oléagineux d'une densité de 1,134 à 0°. Il bout vers 235°. La potasse le dédouble en acide lactique et en alcool.

Le lactate diéthylique pourra être obtenu facilement par l'action de l'éther chlorolactique sur l'éthyl-lactate de potasse.

Ces composés constituent les éthers de l'acide lactique anhydre de M. Pelouze. Les auteurs sont portés à croire qu'il existe des lactates correspondants. Le lactacte de chaux parfaitement desséché perd de

Digitized by Google

l'eau lorsqu'on le chauffe de 250 à 270°, et se transforme en dilactate

$$2\left.\begin{matrix}(\mathrm{C^3H^4O})''\\ \mathrm{Ca^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3}$$

$$2\left\{\begin{matrix}2(\mathrm{C^3H^4O})''\\ 2(\mathrm{HCa})\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} = \mathrm{H^2O} + \left.\begin{matrix}(\mathrm{C^3H^4O})''\\ (\mathrm{C^3H^4O})''\\ \mathrm{Ca^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3}.$$

Mis en contact avec l'eau, le dilactate régénère le lactate ordinaire.

Ether trilactique. Ce composé se forme par l'union directe de la lactide avec l'éther lactique.

$$2(\mathrm{C^3H^4O.O}) + \left.\begin{matrix}(\mathrm{C^3H^4O})''\\ (\mathrm{C^2H^5})^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} = \left.\begin{matrix}(\mathrm{C^3H^4O})''\\ (\mathrm{C^3H^4O})''\\ (\mathrm{C^3H^4O})''\\ (\mathrm{C^2H^5})^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O^4}.$$

On chauffe les deux substances pendant plusieurs jours dans des tubes scellés à 140° et on soumet le produit obtenu à la distillation fractionnée.

L'éther trilactique passe au-dessus de 250°. C'est un liquide incolore, très-épais, bouillant vers 270°. La potasse le dédouble en alcool et en acide lactique.

Ether lacto-succinique. $\mathrm{C^9H^{18}O^6}$. Cet éther mixte prend naissance par l'action de l'éther chlorolactique sur une solution alcoolique d'éthyl-succinate de potasse à 140°. Il bout à 280°; il est insoluble dans l'eau. Sa densité à 0° est égale à 1,119. La potasse le dédouble en alcool, acide lactique et acide succinique. On peut le représenter par la formule

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C^4H^4O^2})''\\ (\mathrm{C^3H^4O})''\\ (\mathrm{C^2H^5})^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3}.$$

Sur quelques produits de décomposition de l'acide mucique, par M. H. SCHWANERT (1).

Nous avons déjà annoncé (2) que M. Schulze a réussi à transformer le furfurol en acide pyromucique par l'ébullition de la solution aqueuse de ce corps avec l'oxyde d'argent, et que M. Schwanert a obtenu une combinaison cristallisée de furfurol avec les bisulfites alcalins. M. Schwanert revient aujourd'hui avec détail sur ces résultats et sur quelques autres que nous avons aussi indiqués dans notre résumé.

Les cristaux de la combinaison de furfurol et de bisulfite de soude s'obtiennent en agitant un excès de furfurol avec une solution concen-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 257. [Nouv. sér., T. XL.] Décembre 1860.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 228.

Digitized by Google

trée de bisulfite, en filtrant, et en laissant évaporer à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, ou mieux encore en versant sur la solution une couche d'alcool. Au bout d'un certain temps les cristaux se séparent; on les lave à l'alcool; on les exprime entre des doubles de papier et on les sèche à 100°. Leur composition répond à la formule : $\cancel{C}^5H^3Na\cancel{S}\cancel{O}^5$ (1).

M. Schwanert s'est occupé de déterminer la basicité de l'acide pyromucique pour résoudre la question de savoir si le furfurol est une aldéhyde comme l'aldéhyde ordinaire, ou s'il ne serait pas analogue à l'acide glyoxylique, qui présente avec l'acide oxalique les mêmes relations de formule que le furfurol avec l'acide pyromucique.

$$\cancel{C}^2\cancel{O}^2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\cancel{O}\ (2) \qquad \cancel{C}^2\cancel{O}^2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$$

Ac. glyoxylique. Ac. oxalique.

$$\cancel{C}^5H^2\cancel{O}\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\ (2) \qquad \cancel{C}^5H^2\cancel{O}\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$$

Furfurol. Ac. pyromucique.

Tous les faits s'accordent à laisser à l'acide pyromucique le caractère monobasique. L'acide sulfurique anhydre le transforme en un acide sulfoconjugué, *l'acide sulfopyromucique*, qui est bibasique, comme cela a lieu pour les acides sulfoconjugués dérivés des acides monobasiques.

Le sulfopyromucate de baryte, sel cristallin, jaunâtre, a pour formule :

$$\cancel{C}^5H^2\cancel{O}^2\left\{\begin{matrix}\cancel{S}\cancel{O}^2\\Ba^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2.$$

On sait que M. Malaguti a obtenu par la distillation sèche du mucate d'ammoniaque la bipyromucamide $\cancel{C}^5H^6Az^2\cancel{O}$. L'existence de cette diamide semble en opposition avec le fait d'un acide pyromucique monobasique. Mais l'auteur s'est assuré que cette amide se dédouble sous

(1) Il nous semble que cette formule doit être écrite :

$$\cancel{C}^5H^3Na\cancel{S}\cancel{O}^4 = \cancel{C}^5(H^3Na)\cancel{O}^2,\cancel{S}\cancel{O}^2,$$

ou bien $$\cancel{C}^5H^5Na\cancel{S}\cancel{O}^5 = \cancel{C}^5(H^3Na)\cancel{O}^2,\cancel{S}\cancel{O}^2 + H^2\cancel{O}.$$ A. W.

(2) Ces formules typiques me paraissent inexactes. Dans l'acide glyoxylique monoatomique on ne saurait admettre l'existence du radical diatomique oxalyle $\cancel{C}^2\cancel{O}^2$: car il est évident que si le groupe $\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2\cancel{O}^2\\H^2\end{matrix}\right\}$ est saturé par $\cancel{O}^2$ dans l'acide oxalique il ne saurait être saturé par $\cancel{O}$ dans l'acide glyoxylique; celui-ci doit renfermer le radical monoatomique ($\cancel{C}^2H\cancel{O}^2$). Ces observations se rapportent aussi aux formules du furfurol et de l'acide pyromucique. A. W.

Digitized by Google

l'influence des alcalis en ammoniaque et en un acide azoté monobasique $\cancel{C}^5H^5Az\cancel{O}^2$ qu'il nomme *carbopyrrolique*.

$$\cancel{C}^5H^6Az^2\cancel{O} + BaH\cancel{O} = AzH^3 + \cancel{C}^5H^4BaAz\cancel{O}^2.$$

L'acide carbopyrrolique est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en petits prismes. Il se volatilise à l'air; vers 190° il se sublime en larges cristaux pennés. A une température un peu plus élevée il se dédouble en pyrrol et en acide carbonique

$$\underset{\text{Ac. carbopyrrolique.}}{\cancel{C}^5H^5Az\cancel{O}^2} = \cancel{C}\cancel{O}^2 + \underset{\text{Pyrrol.}}{\cancel{C}^4H^5Az}.$$

L'analogie que présente la décomposition par la chaleur de l'acide carbopyrrolique avec celle de la leucine et de l'acide anthranilique, avait pu faire supposer que par l'action de l'acide azoteux sur l'acide carbopyrrolique on verrait se produire un acide, comme avec ces deux derniers corps on obtient l'acide leucique et l'acide salicylique.

Les expériences tentées dans cette direction n'ont pas eu de succès.

L'auteur n'a pas réussi à transformer le pyromucate d'ammoniaque et la pyromucamide en carbopyrrolamide. Il est probable que ce dernier corps prend naissance par une transformation du mucate d'ammoniaque, transformation qui pourrait être exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Mucate d'ammoniaq.}}{\left.\begin{matrix}\cancel{C}^6H^8\cancel{O}^6\\ 2AzH^4\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2} = \underset{\text{Carbopyrrolamide.}}{\cancel{C}^5H^6Az^2\cancel{O}} + \cancel{C}\cancel{O}^2 + 5H^2\cancel{O}.$$

L'auteur pense que la constitution de l'acide carbopyrrolique est probablement analogue à celle de la leucine, et propose de représenter cet acide par la formule

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^5H^2(AzH^2)\cancel{O}\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O} \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}AzH(\cancel{C}^4H^3)(\cancel{C}\cancel{O})\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}.$$

Un essai fait pour obtenir le furfurol par la distillation du pyromucate de chaux avec du formiate de chaux à équivalents égaux, n'a fourni qu'une petite quantité d'une huile qui ne présentait aucune ressemblance avec le furfurol.

M. Hlasiwetz avait émis la supposition qu'il pourrait se trouver du furfurol dans les produits de la distillation sèche de la résine de gaïac, et que le gaïacol $\cancel{C}^8H^{10}\cancel{O}^2$ pourrait être homologue avec le furfurol $\cancel{C}^5H^4\cancel{O}^2$. M. Schwanert a trouvé en effet dans ces produits une huile bouillant de 165 à 170°; toutefois cette huile ne possède pas l'odeur du furfurol et ne se comporte pas comme ce corps vis-à-vis de l'oxyde d'argent. Le gaïacol aussi résiste complétement à l'action de l'oxyde

Digitized by Google

d'argent et ne paraît donc pas devoir être regardé comme un homologue du furfurol.

Transformation de la glycérine en propylglycol et du glycol en alcool ordinaire, par **M. A. LOURENÇO** (1).

Lorsqu'on compare entre elles les formules des alcools d'atomicité différente contenant le même nombre d'équivalents de carbone, comme l'alcool propylique, le propylglycol et la glycérine, on remarque qu'ils sont formés d'un même hydrocarbure uni à un nombre croissant d'équivalents d'oxygène. Chose remarquable, l'addition de chaque atome d'oxygène à l'hydrocarbure fondamental rend un de ses atomes d'hydrogène remplaçable par des radicaux. Des faits analogues sont connus dans la science pour un grand nombre de combinaisons chimiques. Leur généralité porte à admettre la proposition suivante (2) : l'addition ou la soustraction d'un atome d'oxygène à un composé quelconque augmente ou diminue son atomicité d'une unité.

Guidé par ces idées, l'auteur a pensé qu'on pourrait transformer ces alcools les uns dans les autres par la simple addition ou soustraction d'un atome d'oxygène, et il y a réussi dans les conditions suivantes :

Transformation de la glycérine en propylglycol. La glycérine monochlorhydrique ne diffère du propylglycol que par 1 atome de chlore substitué à 1 atome d'hydrogène

$$\underset{\text{Glycérine monochlorhydrique.}}{\cancel{C}^3H^7Cl\cancel{O}^2} - \underset{\text{Propylglycol.}}{\cancel{C}^3H^8\cancel{O}^2}.$$

Pour transformer l'un dans l'autre, il suffit d'opérer cette substitution inverse.

Lorsqu'on met en contact la glycérine monochlorhydrique étendue de son volume d'eau avec un excès d'amalgame de sodium et qu'on abandonne le mélange à la température ordinaire dans une fiole en l'agitant de temps en temps, l'amalgame se décompose lentement avec dégagement d'hydrogène et formation d'un dépôt abondant de chlorure de sodium. Au bout de 2 à 3 jours on épuise la matière par de l'alcool concentré, on filtre, on neutralise le liquide alcalin par l'acide acétique, et on le distille au bain-marie et ensuite au bain d'huile. Quand

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 1043. Mai 1861.

(2) Ces rapports ont été déjà exprimés par M. Wurtz sous une autre forme. *Comptes rendus*, T. XLIII, p. 481. 1856.

Digitized by Google

l'alcool et l'eau ont passé, le thermomètre monte rapidement, et entre 180 et 190° distille un liquide huileux, limpide, sans odeur, d'un goût sucré, et dont les analyses conduisent à la formule :

$$\mathrm{C^3H^8O^2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^6}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}.$$

C'est le propylglycol de M. Wurtz.

La glycérine dichlorhydrique $\mathrm{C^3H^6Cl^2O}$ ne donne pas naissance, en vertu de la même réaction, à l'alcool propylique $\mathrm{C^3H^8O}$, parce que l'insolubilité de cet éther dans l'eau rend la réaction difficile, et parce que la potasse formée décompose l'éther dichlorhydrique, même à froid, en donnant de l'épichlorhydrine, laquelle, par l'action de l'amalgame de sodium et de l'eau, paraît former divers produits et notamment l'alcool allylique.

Transformation du glycol en alcool ordinaire. On effectue cette transformation en soumettant à l'action de l'hydrogène naissant le glycol monochlorhydrique $\mathrm{C^2H^5ClO}$.

Le glycol monochlorhydrique étendu d'une moitié de son volume d'eau et soumis à l'action d'un excès d'amalgame de sodium, se convertit en alcool ordinaire à la température ambiante. L'élévation de température donne naissance principalement à de l'oxyde d'éthylène. Lorsque la réaction est terminée on distille le produit au bain-marie, et le liquide obtenu, débarrassé de l'eau au moyen du carbonate de potasse et desséché sur la baryte caustique, présente les propriétés de l'alcool ordinaire. Pour mettre hors de doute l'identité du produit avec l'alcool, on l'a transformé en sulfovinate de baryte et en aldéhyde.

Sur la saligénine, par **MM. Fr. BEILSTEIN et F. SEELHEIM** (1).

On sait que M. Cannizzaro a transformé l'alcool benzoïque, par l'action des hydratants, en un hydrocarbure résineux $\mathrm{C^7H^6}$ (2) qui paraissait présenter avec l'alcool benzoïque les mêmes rapports que l'éthylène avec l'alcool ordinaire, et qui pouvait par conséquent être pris avec quelque chance de succès comme point de départ pour la préparation du glycol benzoïque, qu'on n'a pas encore isolé.

Les auteurs ont tenté de réaliser cette transformation. L'hydrocarbure résineux, mis en présence du brome, a donné lieu à une réaction très-vive, dont le résultat a été un produit de substitution bromé; le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 83. [Nouv. sér., T. XLI.] 1861. N° 1

(2) C = 12; H = 1; O = 16.

Digitized by Google

produit a paru réagir sur le benzoate d'argent, mais n'a donné naissance, avec ce sel, qu'à des matières résineuses.

La *saligénine* $C^7H^8O^2$ présente une composition qui est précisément celle que la théorie assigne au glycol benzoïque. Pensant qu'elle pourrait être elle-même le benzo-glycol, MM. Beilstein et Seelheim l'ont soumise à l'action du perchlorure de phosphore. Cette action est très-énergique; mais au lieu de s'accomplir entre deux molécules de perchlorure et une molécule de saligénine, comme cela a lieu pour le glycol, elle se fait molécule pour molécule, suivant l'équation :

$$\underset{\text{Saligénine.}}{C^7H^8O^2} + PCl^5 = \underset{\text{Salirétine.}}{C^7H^6O} + POCl^3 + 2HCl.$$

Le produit est une résine rose, qui n'est autre chose que la *salirétine.*

Il se forme en même temps une petite quantité d'un corps chloré qui reste mélangé à la résine.

Ayant enfermé dans un tube une certaine quantité de salirétine réduite en poudre avec un excès de perchlorure de phosphore, et ayant chauffé le tout à 150°, les auteurs ont obtenu une matière insoluble dans tous les dissolvants et qui, traitée à plusieurs reprises par le perchlorure de phosphore à 150°, a fini par devenir liquide et soluble par l'éther. Cette matière, séchée à 110 ou 120°, s'est solidifiée par le refroidissement. Elle renfermait plus de chlore que n'en exige la formule $C^7H^6Cl^2$.

Elle a réagi sur l'acétate d'argent lorsqu'on l'a chauffée avec ce corps au bain-marie pendant 36 heures, et a donné naissance à peu près à 2 molécules de chlorure d'argent.

Dans l'espoir d'obtenir un éther acétique du glycol benzoïque, on a chauffé au bain-marie une solution éthérée de saligénine avec de l'acide acétique anhydre. Il ne s'est formé que de la salirétine.

Le même corps a pris naissance quand on a fait passer de l'acide chlorhydrique dans une solution de saligénine dans l'acide acétique cristallisable.

Le sodium se dissout avec dégagement d'hydrogène dans une solution de saligénine dans l'éther parfaitement pur. Lorsque la réaction est terminée, l'éther ne renferme plus rien en solution, et toute la saligénine se trouve dans le précipité, qui forme une poudre grise soluble dans l'eau et dans l'alcool en communiquant à ces liquides une forte réaction alcaline. Cette poudre a donné à l'analyse, pour le sodium, des nombres répondant à la formule $C^{14}H^{13}NaO^3$.

Digitized by Google

Le chlorure d'acétyle et l'iodure d'éthyle réagissent sur ce composé, mais ne fournissent que des produits résineux.

La saligénine, dissoute dans l'eau de baryte, a abandonné, après évaporation dans le vide sur la chaux vive, des mamelons rayonnés cristallins, renfermant la quantité de baryte exigée par la formule

$$C^7H^9BaO^3.$$

Les auteurs ont encore fait réagir sur la saligénine l'ammoniaque, l'iodure d'éthyle, le sulfure de phosphore P^2S^5, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'acide cyanique et le chlorure de cyanogène, tantôt sans résultat aucun, tantôt en n'obtenant d'autre produit que de la salirétine, ou de la saligénine incristallisable.

Recherches sur les relations chimiques qui existent entre la guanine, la xanthine, la théobromine, la caféine, la créatine et la créatinine, par **M. Ad. STRECKER** (1).

I. *Sur quelques métamorphoses de la guanine.*

M. Strecker a fait voir, il y a quelques années, que la guanine, base caractéristique du guano, se transforme par l'action de l'acide nitreux en xanthine (2). Depuis ce chimiste a rencontré la xanthine dans l'urine humaine, et M. Scherer (3) l'a trouvée très-répandue dans les liquides de l'économie animale.

On avait élevé quelques doutes sur l'identité de la xanthine préparée par l'action de l'acide nitreux sur la guanine avec la xanthine naturelle. D'après les nouvelles expériences de l'auteur, les propriétés de ces deux nouvelles substances sont exactement les mêmes.

La xanthine est une base faible qui forme avec les acides des sels cristallisables, et avec le chlorure de platine un sel double.

La transformation de la guanine en xanthine est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Guanine.}}{2\cancel{C}^5H^5Az^5\cancel{O}} + Az^2\cancel{O}^3 = \underset{\text{Xanthine.}}{2\cancel{C}^5H^4Az^4\cancel{O}^2} + H^2\cancel{O} + 2Az.$$

En traitant la guanine par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique étendu, on obtient, comme produits principaux

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 1210 et 1268. Juin 1861. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 151. [Nouv. sér., T. XLII.] Mai 1861. — Et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXII, p. 355.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 276.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 146.

Digitized by Google

de la réaction, de l'acide parabanique, une base organique puissante, *la guanidine*, et de l'acide carbonique.

$$\underset{\text{Guanine.}}{\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}^5\text{O}} + \text{H}^2\text{O} + 3\text{O} = \underset{\text{Ac. parabanique.}}{\text{C}^3\text{H}^2\text{Az}^2\text{O}^3} + \underset{\text{Guanidine.}}{\text{CH}^5\text{Az}^3} + \text{CO}^2.$$

Il se forme en outre une petite quantité de xanthine.

La guanidine possède une réaction alcaline. Exposée à l'air elle attire de l'eau et de l'acide carbonique et laisse déposer des cristaux incolores de carbonate de guanidine qui renferme $2\text{CH}^5\text{Az}^3,\text{H}^2\text{O},\text{CO}^2$. Ce sel possède une réaction alcaline, il se dissout facilement dans l'eau et est insoluble dans l'alcool. Le chlorhydrate de guanidine cristallise facilement en aiguilles déliquescentes. Il est neutre et donne, avec le chlorure de platine, un sel double qui renferme $\text{CH}^5\text{Az},\text{HCl},\text{PtCl}^2$. Le nitrate de guanidine cristallise facilement. Chauffé avec un excès d'acide nitrique, il donne du nitrate d'urée et du nitrate d'ammoniaque

$$\text{CH}^5\text{Az}^3 + \text{H}^2\text{O} = \text{CH}^4\text{Az}^2\text{O} + \text{AzH}^3.$$

C'est de tous les corps connus le plus riche en azote, dont il renferme 71 %; on peut l'envisager comme de la cyanodiamine

$$\left.\begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{Az}^2.$$

Les corps qui se forment dans la réaction précédente forment en quelque sorte le lien entre la guanine et d'autres produits résultant de la mutation des substances azotées dans l'économie. On sait en effet que l'acide urique donne dans les mêmes circonstances de l'acide parabanique et que, d'après les expériences intéressantes de M. Dessaignes, la créatine donne de la méthyluramine $\text{C}^2\text{H}^7\text{Az}^3$ qui n'est autre que de la méthylguanine (cyano-méthyldiamine). On sait, en outre, qu'en traitant la créatine et la créatinine par l'acide nitreux, M. Dessaignes a préparé une substance offrant la composition

$$\text{C}^4\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^3$$

qui constitue probablement l'acide méthylparabanique, en supposant que la composition et les propriétés de la substance confirment cette hypothèse.

On serait ainsi conduit à attribuer à la méthyluramine la formule

$$\left.\begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{CH}^3\\ \text{H}^4\end{matrix}\right\}\text{Az}^2$$

Digitized by Google

et à l'acide méthylparabanique la formule

$$\left.\begin{matrix}\text{CO}\\ \text{C}^2\text{O}^2\\ \text{CH}^3\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}^2.$$

Si l'on considère que la créatine est dédoublée par l'action de l'hydrate de baryte en urée et en sarcosine, et que ce dernier corps peut être envisagé, selon la supposition de M. Dessaignes, comme du méthylglycocolle, on peut attribuer à la créatine la formule

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}\\ \text{C}^2\text{H}^2\text{O}\left\{\begin{matrix}\text{Az}\\ \text{CH}^3\\ \text{H}^2\end{matrix}\right.\text{O}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{C}^2\text{H}^2\text{O}\\ \text{CH}^3\\ \text{H}^4\end{matrix}\right\}\text{Az}^2\\ \text{O}\end{matrix}\right.$$

d'après laquelle elle serait une combinaison de cyanamide et de méthylglycocolle; en se laissant guider par les mêmes considérations, on est conduit à donner à la guanine la formule

$$\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{Az}^2\\ \left.\begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{C}^2\text{H}^2\text{O}\\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{Az}^2.\end{matrix}\right.$$

II. *Synthèse d'une base homologue avec la créatine.*

Ainsi qu'on l'a indiqué plus haut, la créatine peut être envisagée comme une combinaison de cyanamide et de méthylglycocolle. Dans l'espoir qu'on pourrait l'obtenir par voie synthétique en faisant réagir ces deux corps l'un sur l'autre, l'auteur a étudié l'action de la cyanamide sur le glycocolle. Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de ces deux substances en y ajoutant quelques gouttes d'ammoniaque et qu'on abandonne la liqueur à elle-même pendant quelques jours, elle laisse déposer des cristaux incolores. La composition de ces cristaux répond à la formule $\text{C}^3\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^2$, qui montre que la nouvelle substance, *la glycocyamine*, est formée par la combinaison directe de la cyanamide et du glycocolle :

$$\underset{\text{Glycocyamine.}}{\text{C}^3\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^2} = \underset{\text{Cyanamide.}}{\text{CH}^2\text{Az}^2} + \underset{\text{Glycocolle.}}{\text{C}^2\text{H}^5\text{AzO}^2}.$$

La glycocyamine se dissout dans 126 parties d'eau froide; elle est plus soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool; elle se dissout facilement dans les acides. Le chlorhydrate $\text{C}^3\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^2,\text{HCl}$ cristallise aisément en prismes rhomboïdaux. Il forme avec le chlorure de pla-

Digitized by Google

tine un beau sel de platine $\text{C}^8\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^2,\text{HCl},\text{PtCl}^2 + 3\text{Aq}$ qui perd son eau à 100°.

La glycocyamine renferme 1 équivalent d'hydrogène susceptible d'être remplacé par les métaux. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acétate de cuivre, il se forme un précipité bleu clair renfermant

$$\text{C}^3\text{H}^6\text{CuAz}^3\text{O}^2.$$

Elle forme aussi des précipités avec le mercure et d'autres métaux.

Lorsqu'on la chauffe dans un courant de gaz chlorhydrique sec, elle s'y unit sans élimination d'eau. A 160°, la combinaison fond en perdant 1 molécule d'eau et se convertit en chlorhydrate d'une nouvelle base que l'auteur nomme *glycocyamidine*. Le chlorhydrate de cette base $\text{C}^3\text{H}^5\text{Az}^3\text{O},\text{HCl}$ est très-soluble dans l'eau et donne avec le chlorure de platine un sel double cristallisé en aiguilles et offrant la composition $\text{C}^3\text{H}^5\text{Az}^3\text{O},\text{HCl},\text{PtCl}^2 + 2\text{Aq}$. A 100° degrés ce sel double perd son eau.

M. Strecker a isolé la glycocyamidine en faisant bouillir la solution de son chlorhydrate avec de l'hydrate d'oxyde de plomb; elle est très-soluble dans l'eau et cristallise en petites paillettes incolores. Elle possède une réaction alcaline; elle forme avec le chlorure de zinc une combinaison peu soluble cristallisant en petites aiguilles.

Les relations qui existent entre les deux corps précédents correspondent à celles qui existent entre la créatine et la créatinine. Ces deux derniers corps ne diffèrent des premiers qu'en ce qu'ils renferment 1 équivalent de méthyle qui remplace 1 équivalent d'hydrogène dans la glycocyamine et dans la glycocyamidine. L'auteur va essayer d'opérer une semblable substitution dans la glycocyamine.

L'alanine et la leucine donneront, selon toute apparence, avec la cyanamide, des combinaisons homologues avec la glycocyamine.

III. *Transformation de la théobromine en caféine.*

D'après leur composition la xanthine, la théobromine et la caféine pourraient être envisagées comme des corps homologues :

Xanthine	$\text{C}^5\text{H}^4\text{Az}^4\text{O}^2$
Théobromine	$\text{C}^7\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^2$
Caféine	$\text{C}^8\text{H}^{10}\text{Az}^4\text{O}^2$

La théobromine et la caféine donnant facilement de la méthylamine, on pouvait supposer que le premier de ces corps représente la xanthine diméthylée, et le second la xanthine triméthylée.

Voulant soumettre cette question à une vérification expérimentale,

Digitized by Google

l'auteur a essayé d'introduire dans la xanthine 2 équivalents de méthyle en employant la méthode que M. Wurtz a appliquée à la préparation de certains éthers. Lorsqu'on traite la xanthine diargentique parfaitement sèche $\cancel{C}^5H^2Ag^2Az^4\cancel{O}^2$ par de l'iodure de méthyle, on obtient en effet un corps $\cancel{C}^5H^2(\cancel{C}H^3)^2Az^4\cancel{O}^2$ qui possède la même composition que la théobromine, mais qui en diffère par ses propriétés. C'est un isomère de ce corps.

La théobromine donne, avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent, un précipité cristallin qui, séché à 120°, renferme

$$\cancel{C}^7H^7AgAz^4\cancel{O}^2.$$

Lorsqu'on chauffe ce composé pendant longtemps à 100° avec de l'iodure de méthyle, il se forme de l'iodure d'argent et de la caféine selon l'équation

$$\underset{\text{Théobromine argentique.}}{\cancel{C}^7AgH^7Az^4\cancel{O}^2} + \cancel{C}H^3I = AgI + \underset{\text{Caféine.}}{\cancel{C}^8H^{10}Az^4\cancel{O}^2}.$$

La caféine ainsi formée est identique avec la caféine naturelle.

IV. *Transformation de la caféine en une base nouvelle.*

Lorsqu'on fait bouillir la caféine avec de l'eau de baryte, il se dépose du carbonate de baryte et il se sépare de la méthylamine et une petite quantité d'ammoniaque.

La baryte étant séparée par un excès d'acide sulfurique et la liqueur étant évaporée, il se dépose des cristaux qui constituent le sulfate d'une nouvelle base que l'auteur nomme *caféidine*. Ces cristaux incolores et prismatiques possèdent la composition $\cancel{C}^7H^{14}Az^4\cancel{O}^2,\cancel{S}\cancel{O}^3$. La caféidine, séparée de ce sel par le carbonate de baryte, s'obtient par l'évaporation de sa solution sous forme d'une masse amorphe. Elle est déliquescente et se dissout facilement dans l'alcool, difficilement dans l'éther. La potasse la précipite, à l'état amorphe, de sa solution aqueuse.

L'équation suivante rend compte de la formation de la caféidine :

$$\underset{\text{Caféine.}}{\cancel{C}^8H^{10}Az^4\cancel{O}^2} + H^2\cancel{O} = \underset{\text{Caféidine.}}{\cancel{C}^7H^{12}Az^4\cancel{O}} + \cancel{C}\cancel{O}^2.$$

On voit qu'en éprouvant cette transformation, la caféine échange 1 atome de carbonyle $\cancel{C}\cancel{O}$ contre 2 atomes d'hydrogène. Quant à la méthylamine et à l'ammoniaque qui se forment en même temps, on doit les considérer comme des produits secondaires de la réaction. Parmi ces produits figure aussi un acide qui donne, avec les sels de cadmium, un précipité incolore et cristallin.

Digitized by Google

V. *Transformation de l'acide parabanique en cholestrophane.*

D'après les recherches de MM. Stenhouse et Rochleder, la caféine se convertit, par l'action de l'acide nitrique ou du chlore humide, en un corps volatil nommé nitrothéine ou cholestrophane. Ce corps renferme $\cancel{C}^5H^6Az^3$. Gerhardt l'a envisagé comme de l'*acide parabanique diméthylé.*

Ayant obtenu un précipité de parabanate diargentique $\cancel{C}^3Ag^2Az^2\cancel{O}^3$ en ajoutant du nitrate d'argent à une solution bouillante d'acide parabanique, M. Strecker a séché ce précipité à 140° et l'a chauffé ensuite à 100° avec de l'iodure de méthyle. Il s'est formé de l'iodure d'argent et de l'acide diméthylparabanique selon l'équation

$$\underset{\text{Parabanate d'argent.}}{\cancel{C}^3Ag^2Az^2\cancel{O}^3} + 2\cancel{C}H^3I = 2AgI + \underset{\text{Acide diméthylparabanique.}}{\cancel{C}^3(\cancel{C}H^3)^2Az^2\cancel{O}^3}.$$

En épuisant le produit de cette réaction par l'alcool et en évaporant la solution, on obtient l'acide diméthylparabanique sous forme de larges lames semblables à la cholestérine. Par sa composition et ses propriétés ce corps est identique avec la cholestrophane.

Les transformations que subissent les corps dont il a été question précédemment conduisent l'auteur à proposer pour ces corps les formules suivantes :

$$\underset{\text{Xanthine.}}{\left.\begin{array}{r}\cancel{C}^2Az^2\\ \cancel{C}\cancel{O}\\ \cancel{C}^2H^2\cancel{O}\\ H^2\end{array}\right\}Az^2} \qquad \underset{\text{Théobromine.}}{\left.\begin{array}{r}\cancel{C}^2Az^2\\ \cancel{C}\cancel{O}\\ \cancel{C}^3H^4\cancel{O}\\ H.\cancel{C}H^3\end{array}\right\}Az^2} \qquad \underset{\text{Caféine.}}{\left.\begin{array}{r}\cancel{C}^2Az^2\\ \cancel{C}\cancel{O}\\ \cancel{C}^3H^4\cancel{O}\\ 2\cancel{C}H^3\end{array}\right\}Az^2}$$

$$\underset{\text{Caféidine.}}{\left.\begin{array}{r}\cancel{C}^2Az^2\\ H^2\\ \cancel{C}^3H^4\cancel{O}\\ 2\cancel{C}H^4\end{array}\right\}Az^2} \qquad \underset{\text{Cholestrophane.}}{\left.\begin{array}{r}\cancel{C}\cancel{O}\\ \cancel{C}^2\cancel{O}^2\\ 2\cancel{C}H^3\end{array}\right\}Az^2}.$$

VI. *Sur quelques nouveaux matériaux de la bile.*

L'auteur a fait voir antérieurement que la plus grande partie de la bile, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, est formée par les sels alcalins de deux acides différents nommés *taurocholique* et *glycocholique.*

Ayant étudié récemment les matériaux de la bile solubles dans l'alcool et dans l'éther, il a obtenu les résultats suivants :

Indépendamment des corps gras (glycérides) et de la cholestérine, il

Digitized by Google

a découvert dans la bile la *lécithine*, substance qui se dédouble par l'eau de baryte en acide phosphoglycérique et en acides gras, de l'acide *sarcolactique* et une base énergique qu'il a nommée *choline*.

Pour isoler l'acide sarcolactique et la choline, M. Strecker emploie la méthode suivante :

La bile de porc est précipitée par l'acide chlorhydrique; le précipité est filtré et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau; les solutions aqueuses sont évaporées au bain-marie. Le résidu est épuisé par l'alcool, et la solution additionnée d'acide sulfurique est mélangée avec de l'éther aussi longtemps qu'il se forme un précipité. Il se sépare une substance sirupeuse mêlée de cristaux; on la lave avec de l'éther, on fait évaporer les liqueurs réunies, on ajoute de l'eau au résidu et on fait bouillir la liqueur avec de l'oxyde de zinc; par l'évaporation elle laisse déposer des cristaux de sarcolactate de zinc $\overline{C}^3H^5Zn\overline{O}^3 + H^2\overline{O}$.

On épuise ensuite par l'alcool absolu la masse sirupeuse précipitée par l'éther; on évapore la solution et on fait bouillir le résidu avec de l'hydrate d'oxyde de plomb. Après avoir séparé par l'hydrogène sulfuré le plomb dissous, on évapore de nouveau, on épuise le résidu par l'alcool et on ajoute à la solution alcoolique de l'acide chlorhydrique et du chlorure de platine.

Il se sépare des flocons jaunes. On les purifie en les dissolvant dans l'eau et en les précipitant de nouveau par l'alcool. La solution aqueuse dépose de longues et larges aiguilles orangées dont la composition répond à la formule

$$\overline{C}^5H^{13}Az\overline{O},HCl,\dot{P}tCl^2.$$

En précipitant le platine par l'hydrogène sulfuré, on obtient du chlorhydrate de choline qui cristallise difficilement. En chauffant ce sel avec de l'acide sulfurique, on en a chassé l'acide chlorhydrique et on a transformé ensuite le sulfate en carbonate en y ajoutant un excès de carbonate de baryte. Par l'évaporation de sa solution, le carbonate de choline se transforme en paillettes cristallines très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. La choline constitue une des bases organiques les plus énergiques. Le résidu sec de l'évaporation de la bile de porc ne fournit que quelques centièmes de cette base.

Par sa composition, cette base pourrait être comparée aux bases oxygénées récemment obtenues par M. Wurtz, et sa composition pourrait être exprimée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}\overline{C}^5H^{10}\\ H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\overline{O}\\ Az.\end{matrix}$$

Digitized by Google

VII. *Décomposition de l'acide lactique par l'acide sulfurique anhydre.*

Lorsqu'on traite l'acide lactique sirupeux ou un lactate sec par l'acide sulfurique fumant et qu'on chauffe le mélange, il noircit; il se dégage de l'acide sulfureux et l'acide lactique disparaît. En étendant d'eau et en saturant par le carbonate de baryte à l'ébullition, on obtient, par le refroidissement de la liqueur filtrée, un sel de baryte cristallisable en paillettes. Ce sel renferme $\overline{C}H^2\overline{S}^2\overline{O}^6Ba + 2H^2\overline{O}$ et est identique avec le méthionate de baryte que M. Liebig a obtenu d'abord en traitant l'alcool et l'éther par l'acide sulfurique anhydre, et que M. Hofmann a préparé plus tard avec l'acide acétique, l'acétamide et d'autres combinaisons.

Combinaisons parabaniques, par **M. A. W. HOFMANN** (1).

L'auteur a signalé, il y a quelques années, l'existence d'une classe particulière de bases formées par l'union des ammoniaques aromatiques avec le cyanogène.

Deux seulement de ces composés, la cyaniline et la dicyanomélaniline ont été l'objet d'un examen plus détaillé. M. Hofmann reprend aujourd'hui l'étude de ces corps.

Le produit résultant de l'union de 1 molécule de mélaniline avec 1 molécule de cyanogène est connu sous le nom de dicyanomélaniline :

$$C^{13}H^{13}Az^3 + (CAz)^2 = C^{15}H^{13}Az^5.$$

Il possède des propriétés faiblement basiques; il se dissout dans les acides et peut en être précipité de nouveau; toutefois, il ne peut rester en contact prolongé avec eux sans subir une transformation complète. Au bout de quelques minutes, la solution limpide se trouble et dépose un corps indistinctement cristallin, contenant $C^{15}H^{11}Az^3O^2$; il reste un sel ammoniacal dans la solution :

$$C^{15}H^{13}Az^5 + 2(H^2O) + 2HCl = C^{15}H^{11}Az^3O^2 + 2H^4AzCl.$$

Cette substance, décrite par l'auteur sous le nom de mélanoximide, peut être considérée comme l'oxalate primaire de mélaniline, moins 2 molécules d'eau qui peuvent être assimilées de nouveau pour reproduire l'acide oxalique et la mélaniline.

La dicyanomélaniline, soumise en solution alcoolique à l'action des acides, subit une métamorphose différente.

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 1059. Mai 1861.

Digitized by Google

La solution bouillante laisse déposer, en se refroidissant, de magnifiques aiguilles d'un corps indifférent, dont la composition est

$$C^{15}H^{10}Az^2O^3.$$

Dans ce cas, un sel ammoniacal reste aussi dans la solution :

$$C^{15}H^{13}Az^5 + 3H^2O + 3HCl = C^{15}H^{10}Az^2O^3 + 3H^4AzCl.$$

La mélanoximide occupant par sa composition une place intermédiaire entre la dicyanomélaniline et le nouveau composé, peut se transformer de même en cette dernière substance. Soumise à l'ébullition avec un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique pendant quelques minutes, la mélanoximide fournit une solution qui se solidifie par le refroidissement en une masse de belles aiguilles :

$$C^{15}H^{11}Az^3O^2 + H^2O + HCl = C^{15}H^{10}Az^2O^3 + H^4AzCl.$$

Le nouveau composé est insoluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther; il est décomposé à l'ébullition par la potasse, donnant lieu à la formation de carbonate et d'oxalate avec reproduction de phénylamine

$$C^{15}H^{10}Az^2O^3 + 4KHO = K^2CO^3 + K^2C^2O^4 + 2C^6H^7Az.$$

Par cette transformation, la substance est donc caractérisée comme une ammoniaque diatomique dérivant de l'alcool phénylique et des acides carbonique et oxalique, c'est-à-dire comme la diamide carbonyl-oxalyl-diphénylique

$$\left.\begin{matrix}(CO)'' \\ (C^2O^2)'' \\ (C^6H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Le nouveau corps se rapproche, par sa composition et ses transformations, de quelques substances déjà connues.

L'action des agents oxydants sur l'alloxane et même sur l'acide urique a fourni à MM. Liebig et Wöhler le corps connu sous le nom d'acide parabanique,

$$C^3H^2Az^2O^3 = \left.\begin{matrix}(CO)'' \\ (C^2O^2)'' \\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2,$$

qui se change sous l'action des alcalis en oxalate, en carbonate et en ammoniaque.

Plus tard M. Stenhouse et M. Rochleder, en examinant les produits de décomposition de la caféine sous l'influence de l'acide nitrique et

Digitized by Google

du chlore, ont observé un composé cristallin (nitrothéine, cholestrophane),

$$C^5H^6Az^2O^3 = \left.\begin{matrix}(CO)'' \\ (C^2O^2)'' \\ (CH^3)^2\end{matrix}\right\} Az^2,$$

qui, traité par les alcalis, produit de la méthylamine, du carbonate et de l'oxalate de potasse, et qu'on peut regarder comme de l'acide parabanique diméthylique (1).

Le composé qui fait l'objet de cette note se présente donc comme de l'acide parabanique diphénylique.

Ces résultats ont conduit l'auteur à essayer l'action du cyanogène sur quelques composés d'une constitution analogue, sous quelques rapports, à celle de la mélaniline. Ainsi l'action du cyanogène sur la cyanamide pourrait produire le composé

$$(CAz)H^2Az + (CAz)^2 = C^3H^2Az^4$$

qui, sous l'influence des acides, devrait se transformer en acide parabanique

$$C^3H^2Az^4 + 3(H^2O) + 2(HCl) = C^3H^2Az^2O^3 + 2H^4AzCl.$$

En effet, la cyanamide peut fixer les éléments du cyanogène en se transformant en poudre amorphe jaunâtre qui, chauffée avec les acides, fournit un composé très-bien cristallisé, difficilement soluble dans l'eau, se déposant par le refroidissement d'une solution bouillante en longues et minces aiguilles.

La cyanamide ayant une grande tendance à subir des changements moléculaires sous l'influence des agents chimiques, l'auteur n'a pas encore réussi à obtenir ces cristaux en quantité suffisante pour en faire l'étude; leurs propriétés diffèrent complétement de celles de l'acide parabanique.

Diagnose des ammoniaques diatomiques, par **M. A. W. HOFMANN** (2).

L'auteur a eu plusieurs fois occasion, dans des notes précédentes, de discuter les caractères qui distinguent les monamines des diamines. Il a montré que l'étude de la génération et des transformations d'une ammoniaque, ainsi que l'examen de son point d'ébullition, fournissent des éléments très-importants pour la discussion de cette question, qui

(1) Voir le mémoire de M. Strecker, p. 345.

(2) *Comptes rendus*, T. LII, p. 18. Juillet 1861.

Digitized by Google

est décidée d'ailleurs de la manière la plus élégante par la détermination de la densité de vapeur.

Ayant dernièrement repris ses expériences sur les bases polyatomiques à azote, M. Hofmann est arrivé à découvrir une classe de sels dont la formation résout aussi bien ce problème.

Imaginons une ammoniaque d'origine incertaine, dont la composition et le degré de substitution aient été déterminés par l'expérience. Évidemment, tant que le point d'ébullition et plus particulièrement la densité de vapeur restent indéterminés, on aurait pour représenter la valeur moléculaire d'un composé primaire le choix entre les formules:

$$\left.\begin{matrix} R \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} (R^2)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.$$

Le doute n'est pas levé non plus par la formation des ammoniaques d'une substitution plus avancée. L'auteur n'a pas réussi à effectuer dans le cas des *diamines* le remplacement d'un *seul* équivalent d'hydrogène. Dans toutes ses expériences la substitution a invariablement affecté de la même manière l'hydrogène résiduaire des deux molécules ammoniacales. Ainsi l'action de l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque en question produira deux bases volatiles :

$$\left.\begin{matrix} R \\ (C^2H^5) \\ H \end{matrix}\right\} Az \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} (R^2)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

$$\left.\begin{matrix} R \\ (C^2H^5) \\ (C^2H^5) \end{matrix}\right\} Az \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} (R^2)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

dont l'atomicité est aussi incertaine que celle du corps dont elles dérivent.

C'est dans la transformation de l'ammmoniaque en composé d'ammonium par l'action de l'iodure d'éthyle que la véritable nature de la substance se révèle. Une monamine tertiaire ainsi traitée ne produit que le *seul* composé

$$\left.\begin{matrix} R \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az + (C^2H^5)I = \left\{\begin{matrix} R \\ (C^2H^5) \\ (C^2H^5) \\ (C^2H^5) \end{matrix}\right\} Az \Bigg\} I,$$

tandis qu'une diamine tertiaire donne naissance aux *deux* composés :

$$\left\{\begin{matrix} (R^2)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)H \end{matrix}\right\} Az^2 \Bigg\}'' I^2 \quad \text{et} \quad \left\{\begin{matrix} (R^2)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} Az^2 \Bigg\}'' I^2.$$

Digitized by Google

Le premier de ces composés est toujours formé lorsque la diamine secondaire est soumise à l'action de l'iodure d'éthyle. Dans ce cas, deux réactions indépendantes s'accomplissent l'une à côté de l'autre. La première transforme la diamine diéthylique en composé de diammonium tétréthylique :

$$\left.\begin{matrix}(R^2)''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\,[(C^2H^5)I] = \left\{\left.\begin{matrix}(R^2)''\\(C^2H^5)^2\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\right\}''I^2.$$

La seconde réaction fournit un composé de diammonium *pentéthylique*, pendant que l'iodure du diammonium *diéthylique* se reproduit

$$3\left\{\left.\begin{matrix}(R^2)''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\right\} + 6\,[(C^2H^5)I] = 2\left\{\left\{\left.\begin{matrix}(R^2)''\\(C^2H^5)^2\\(C^2H^5)^2\\(C^2H^5)H\end{matrix}\right\}Az^2\right\}''I^2\right\}$$
$$+\left\{\left.\begin{matrix}(R^2)''\\(C^2H^5)^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\right\}''I^2,$$

En traitant le mélange d'iodures par l'oxyde d'argent, on obtient une solution alcaline contenant les trois bases

$$\left.\begin{matrix}[(R^2)''(C^2H^5)^2H^4Az^2]''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

$$\left.\begin{matrix}[(R^2)''(C^2H^5)^4H^2Az^2]''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

$$\left.\begin{matrix}[(R^2)''(C^2H^5)^5H\ Az^2]''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

De ces trois bases les deux premières, étant capables de se changer en diamines volatiles

$$\left.\begin{matrix}(R^2)''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}(R^2)''\\(C^2H^5)^2\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2,$$

peuvent être chassées de la solution par un courant de vapeur d'eau; reste alors le composé de diammonium pentéthylique non volatil.

Traitée de nouveau par l'iodure d'éthyle, cette substance se change, en dernier lieu, en diiodure de diammonium hexéthylique.

La formation du dérivé pentéthylique établit le caractère diatomique de l'ammoniaque en question.

L'auteur a étudié plusieurs bases fixes retenant un équivalent d'hydrogène non remplacé. Les dérivés des bases éthyléniques méritent

Digitized by Google

surtout à cet égard d'être mentionnés. L'éthylène-diamine et la diéthylène-diamine, soumises à l'action de l'iodure d'éthyle, donnent naissance aux séries des composés suivants :

$$[C^2H^4)''\quad H^6Az^2]''I^2$$
$$[C^2H^4)''(C^2H^5)^2H^4Az^2]''I^2$$
$$[C^2H^4)''(C^2H^5)^4H^2Az^2]''I^2$$
$$[C^2H^4)''(C^2H^5)^5H\ Az^2]''I^2$$
$$[C^2H^4)''(C^2H^5)^6\ \ Az^2]''I^2$$

$$[(C^2H^4)''^2\quad H^4Az^2]''I^2$$
$$[(C^2H^4)''^2(C^2H^5)^2H^2Az^2]''I^2$$
$$[(C^2H^4)''^2(C^2H^5)^3H\ Az^2]''I^2$$
$$[(C^2H^4)''^2(C^2H^5)^4\ \ Az^2]''I^2$$

La nature diatomique de l'éthylène-diamine et de la diéthylène-diamine est établie suffisamment par leur origine et par la détermination de leurs points d'ébullition et de leur densité de vapeur; de sorte que, pour établir leur atomicité, il n'était pas nécessaire d'examiner les bases non volatiles retenant un équivalent d'hydrogène non remplacé, dont la formation n'a fourni qu'une preuve additionnelle d'un fait qui n'est pas contesté. Mais on voit aisément, dans le cas des bases d'origine incertaine qui pourraient être très-décomposables ou difficilement accessibles, combien la formation de cette classe de sels doit faciliter la diagnose des diamines, et peut devenir, dans certaines conditions, le principal criterium pour reconnaître l'atomicité d'une ammoniaque.

Recherches sur les ammoniaques triatomiques, par M. A. W. HOFMANN (1).

Dans une note que l'auteur a communiquée à l'Académie il y a environ un an (2), il s'est efforcé de préciser les résultats généraux auxquels l'avaient conduit ses expériences sur les bases polyatomiques. Il a démontré alors que la formation de ces corps peut s'accomplir selon deux procédés bien différents. En premier lieu, plusieurs molécules d'ammoniaque peuvent s'unir entre elles par l'intervention d'un radical polyatomique; leur nombre est déterminé par l'atomicité du radical

$$R^nBr^n + nH^3Az = (R^nH^{3n}N^n)^nBr^n.$$

Des exemples de ce genre de formation se trouvent dans ses recherches sur les phosphines (3).

On peut encore essayer d'accumuler les molécules d'ammoniaque

(1) *Comptes rendus*, T, LII, p. 53. Juillet 1861.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 25.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, T. LII, p. 947. — *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 102, et T. III, p. 275.

Digitized by Google

en augmentant le nombre des radicaux polyatomiques, d'une atomicité donnée, servant de lien entre les différentes molécules.

Théoriquement il est évident qu'un nombre quelconque de molécules d'ammoniaque peut s'agréger sous l'influence des radicaux diatomiques pourvu que leur nombre aille en croissant.

Diamines.

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az & \left.\begin{matrix} H \\ H \\ R'' \end{matrix}\right\} Az \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az & \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} Az \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} R'' \\ H^4 \end{matrix}\right\} Az^2$$

Triamines.

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az & \left.\begin{matrix} H \\ H \\ R'' \end{matrix}\right\} Az \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az & \left.\begin{matrix} H \\ H \\ R'' \end{matrix}\right\} Az \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az & \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} Az \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} R''^2 \\ H^5 \end{matrix}\right\} Az^2$$

Tétramines.

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az & \left.\begin{matrix} H \\ H \\ R'' \end{matrix}\right\} Az \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az & \left.\begin{matrix} H \\ H \\ R'' \end{matrix}\right\} Az \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az & \left.\begin{matrix} H \\ H \\ R'' \end{matrix}\right\} Az \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az & \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} Az \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} R''^3 \\ H^6 \end{matrix}\right\} Az^4$$

Sous une forme générale, cette seconde méthode peut s'exprimer par l'équation :

$$nR''Br^2 + 2nH^3Az = (R''^nH^{2n+4}Az^{n+1})^{n+1}Br^{n+1} + n - 1[(H^4Az)Br]$$

qui représente la formation du premier terme dans chaque série d'une succession de groupes basiques d'atomicité croissante.

Le cas le plus simple compris dans cette équation, est la formation

Digitized by Google

du premier terme de la série des bases diammoniques. Pour $n = 1$ l'équation ci-dessus prend la forme simple

$$R''Br^2 + 2H^3Az = (R''H^6Az^2)''Br^2$$

et pour $R'' = (C^2H^4)''$, nous obtenons le dibromure d'éthylène-diammonium (bromhydrate de formylamine de M. Cloëz),

$$[(C^2H^4)''H^6Az^2]''Br^2$$

dont la diamine, subissant des substitutions ultérieures, fournit les termes plus élevés du groupe des bases diatomiques.

Pour $n = 2$, l'équation citée conduit à la conception du premier terme d'une série de composés triammoniques, car

$$2R''Br^2 + 4H^3Az = (R''^2H^8Az^3)'''Br^3 + (H^4Az)Br.$$

Si l'on essaye de vérifier cette conception expérimentalement dans la série éthylénique, on est en droit d'attendre, parmi les produits de l'action du dibromure d'éthylène sur l'ammoniaque, le

Tribromure de diéthylène-triammonium $[(C^2H^4)''^2H^8Az^3]'''Br^3$,

et, parmi les bases volatiles dégagées des bromures par l'action d'un alcali, la

Diéthylène-triamine $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^2\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3$,

capable, sous l'influence continue du dibromure d'éthylène, de produire les triamines à substitution supérieure. Cette prévision a été pleinement réalisée par l'expérience. L'auteur s'est assuré que les bases volatiles provenant de l'action du dibromure d'éthylène sur l'ammoniaque, dont le point d'ébullition oscille, après plusieurs rectifications, entre 200 et 230°, renferment presque exclusivement les

Triamine diéthylénique $C^4H^{13}Az^3 = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^2\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3$

et Triamine triéthylénique $C^6H^{15}Az^3 = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$.

L'auteur a essayé d'effectuer la séparation de ces deux bases en les transformant en composés salins, la proximité de leurs points d'ébullition ne permettant pas d'opérer cette séparation au moyen de la distillation. Mais alors il s'est présenté une difficulté inattendue, par le

Digitized by Google

fait que les triammoniaques sont capables de former trois classes de sels qui peuvent se représenter généralement par

$$R''^2H^5Az^3,3HCl$$
$$R''^2H^5Az^3,2HCl$$
$$R''^2H^5Az^3,\ HCl,$$

et que leurs composés platiniques montrent une diversité de composition encore plus grande. En effet, les bases triatomiques forment non-seulement les sels platiniques répondant aux chlorures, savoir :

$$R''^2H^5Az^3,3HCl,3PtCl^2$$
$$R''^2H^5Az^3,2HCl,2PtCl^2$$
$$R''^2H^5Az^3,\ HCl,\ PtCl^2,$$

mais elles paraissent capables même de produire des composés dans lesquels le nombre des molécules de dichlorure de platine diminue, tandis que la quantité d'acide chlorhydrique reste constante, tels que :

$$R''^2H^5Az^3,3HCl,2PtCl^2$$
$$R''^2H^5Az^3,3HCl,\ PtCl^2.$$

Heureusement la plupart des sels, et particulièrement les composés platiniques, cristallisent avec une facilité remarquable, de sorte que, ce fait une fois établi, M. Hofmann arriva bientôt à déterminer les circonstances qui donnent lieu à la reproduction constante des composés salins les plus importants. La séparation des deux triamines a été accomplie principalement sous forme de chlorure, de bromure, d'iodure, ou de sels platiniques ou auriques.

Les triamines diéthylénique et triéthylénique sont toutes deux des liquides puissamment alcalins, solubles en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Elles bouillent respectivement à 208 et 216°; mais, à cause des quantités comparativement faibles sur lesquelles l'auteur a pu expérimenter, ces déterminations peuvent être susceptibles de correction. Ces deux bases ne distillent pas sans subir une légère altération, ce qui a empêché de prendre leur densité de vapeur. Elles neutralisent complétement les acides, en donnant lieu à la formation de sels bien définis et, pour la plupart, magnifiquement cristallisés, très-solubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool, et insolubles dans l'éther. La solution aqueuse de ces sels n'est pas précipitée par les alcalis, à cause de la solubilité des bases, mais l'hydrate solide de potasse les sépare sous forme de liquides huileux, presque incolores, et attirant rapidement l'acide carbonique de l'atmosphère

Digitized by Google

La composition de la triamine diéthylénique a été établie par l'analyse de la base libre qu'on a reconnue anhydre

$$C^4H^{13}Az^3 = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^2\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3,$$

et des chlorure, bromure et iodure triatomiques, qui sont tous remarquables à cause de la facilité avec laquelle on les obtient en beaux cristaux. Ces sels renferment respectivement :

Trichlorure de diéthylène-triammonium $\left\}\ C^4H^{16}Az^3Cl^3 = \left[\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^2\\H^8\end{matrix}\right\}Az^3\right]'''Cl^3\right.$

Tribromure de diéthylène-triammonium $\left\}\ C^4H^{16}Az^3Br^3 = \left[\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^2\\H^8\end{matrix}\right\}Az^3\right]'''Br^3\right.$

Triiodure de diéthylène-triammonium $\left\}\ C^4H^{16}Az^3I^3 = \left[\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^2\\H^8\end{matrix}\right\}Az^3\right]'''I^3.\right.$

Le sel platinique de la triamine diéthylénique cristallise en magnifiques aiguilles jaune d'or, de la composition

$$C^4H^{16}Az^3Pt^3Cl^9 = \left[\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^2\\H^8\end{matrix}\right\}Az^3\right]'''Cl^3,3PtCl^2.$$

Les sels platiniques de cette triamine et de plusieurs autres triamines que l'auteur a examinées, ne peuvent être recristallisés sans subir une décomposition partielle. Il se produit de nouveaux composés platiniques dans lesquels le chlorure s'unit quelquefois à un nombre décroissant de molécules de dichlorure de platine. D'un autre côté, on obtient des composés presque insolubles dans l'eau, engendrés par substitution du platine, à en juger par l'énorme quantité de platine qu'ils contiennent.

Les résultats obtenus dans l'analyse de la triamine triéthylénique n'ont pas été moins bien définis, quoique la solubilité plus grande des composés de cette base et sa tendance à former des sels imparfaitement saturés aient rendu plus difficile la préparation de ces substances. L'analyse de la base libre a fourni des chiffres s'accordant avec la formule

$$C^6H^{15}Az^3 = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3,$$

qui montre que ce composé, comme la base diéthylénique, est anhydre. C'est un fait digne de remarque que la tendance à former des hydrates bien définis, tendance si prononcée dans les diamines, ne se rencontre pas dans les bases triatomiques.

L'auteur a examiné de nombreux sels de la triamine triéthylénique,

Digitized by Google

sels à la fois triatomiques et diatomiques. Leur composition confirme la formule de la base. En présence d'un grand excès d'acides bromhydrique et iodhydrique, cette substance forme des composés triatomiques bien cristallisés, contenant respectivement :

$$\left.\begin{array}{c}\text{Tribromure}\\ \text{de triéthylène-triammonium}\end{array}\right\} C^6H^{18}Az^3Br^3 = \left[\begin{matrix}(C^2H^4)''^3\\ H^6\end{matrix}\right\}Az^3\Big]'''Br^3$$

$$\left.\begin{array}{c}\text{Triiodure}\\ \text{de triéthylène-triammonium}\end{array}\right\} C^6H^{18}Az^3I^3 = \left[\begin{matrix}(C^2H^4)''^3\\ H^6\end{matrix}\right\}Az^3\Big]'''I^3.$$

Les solutions de ces sels sont fortement acides.

D'autre part, dans une solution faiblement acide, il se dépose des sels à 2 équivalents d'acides bromhydrique et iodhydrique, contenant :

$$\text{Le bromure} \quad C^6H^{17}Az^3Br^2 = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^3\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3,2HBr,$$

$$\text{L'iodure} \quad C^6H^{17}Az^3I^2 = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^3\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3,2HI.$$

En ajoutant la base libre aux solutions des sels diacides, on réduit encore le brome et l'iode. Toutefois, l'auteur n'a pas réussi à obtenir les composés monacides à l'état de pureté parfaite ; mais l'analyse des mélanges laisse peu de doute sur l'existence de cette classe, et particulièrement sur l'existence du composé :

$$C^6H^{16}Az^3Br = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^3\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3,HBr.$$

Outre les sels ci-dessus indiqués, M. Hofmann a soumis à l'analyse les sels de platine et d'or. Le premier renferme

$$C^6H^{18}Az^3Pt^3Cl^9 = \left[\begin{matrix}(C^2H^4)''^3\\ H^6\end{matrix}\right\}Az^3\Big]'''Cl^3,3PtCl^2.$$

C'est un des plus beaux composés du groupe ; il cristallise en longues aiguilles d'un jaune d'or. Celles-ci sont assez solubles dans l'eau, de sorte qu'on peut reconnaître la pureté de la base triéthylénique au moyen de ce sel de platine, puisque les sels platiniques des diamines éthyléniques et de la triamine diéthylénique, bases avec lesquelles la seconde triamine peut être mélangée, sont loin d'être aussi solubles dans l'eau. Le sel de platine ne saurait être recristallisé sans subir des décompositions analogues à celles qu'éprouve le sel de la triamine diéthylénique. Laissé en contact avec un excès du chlorure correspondant, ce sel de platine subit une métamorphse particulière. Au bout d'un jour ou deux les fines aiguilles se trouvent changées en prismes

Digitized by Google

bien formés, de dimensions considérables, contenant environ 8 % de platine de moins que le composé primitif. Le sel produit de cette manière paraît être le composé de platine monatomique

$$C^6H^{16}Az^3PtCl^3 = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^3\\H^4\end{matrix}\right\}Az^3,HCl,PtCl^2.$$

Toutefois les transformations qu'il subit lorsqu'on le traite par l'eau ont empêché l'auteur de l'obtenir par la cristallisation à l'état de pureté parfaite.

Le sel d'or de la triamine triéthylénique s'obtient en lames jaunes solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il renferme :

$$C^6H^{18}Az^3Au^3Cl^{12} = \left[\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^3\\H^6\end{matrix}\right\}Az^3\right]'''Cl^3,3AuCl^3.$$

On peut faire subir à ce sel une nouvelle cristallisation dans l'eau. Cependant, soumise à une ébullition prolongée, sa solution se décompose avec séparation d'une certaine quantité d'or métallique.

Les ammoniaques triatomiques, dont on vient de faire l'histoire, se rattachent d'une matière naturelle à l'alcool triatomique découvert par MM. Lourenço et Wurtz, et décrit par ce dernier chimiste sous le nom d'*alcool diéthylénique*. La diéthylène-triamine et la triéthylène-triamine représentent dans la série de l'alcool diéthylénique ce que l'éthylamine et la diéthylamine, l'éthylène-diamine et la diéthylène-diamine sont respectivement pour les alcools éthyliques et éthyléniques

$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$
Alcool éthylique.	Alcool éthylénique (glycol.)	Alcool diéthylénique.
$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''H\\(C^2H^4)''H\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$
Éthylamine.	Éthylène-diamine.	Diéthylène-triamine.
$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\(C^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''H\\(C^2H^4)''H\\(C^2H^4)''H\end{matrix}\right\}Az^3.$
Diéthylamine.	Diéthylène-diamine.	Triéthylène-triamine.

Les formules précédentes dévoilent la symétrie parfaite qu'on observe dans la structure des ammoniaques diatomiques et triatomiques; elles permettent en outre d'entrevoir le nombre et la diversité des composés ammoniques d'atomicité croissante. Poussée à la dernière limite, jusqu'au type ammonium, la substitution éthylénique dans la série diatomique n'engendre pas plus de quatre composés, exactement

Digitized by Google

comme la substitution éthylique dans l'ammonium lui-même. Le groupe éthylène-ammonique triatomique ne comprend pas moins de cinq composés, le dernier terme de la série étant une combinaison hexéthylénique non volatile exprimée par la formule

$$C^{12}H^{27}Az^3O^3 = \left[\begin{matrix}(C^2H^4)''^6Az^3 \\ H^3\end{matrix}\right]''' \Big\} O^3,$$

dont la continuation de ces recherches ne peut manquer d'établir expérimentalement l'existence.

Nouvelle classe de bases organiques avec l'azote substituée à l'hydrogène, par **M. P. GRIESS** (1).

L'auteur a montré que l'acide azoteux, en réagissant sur les solutions alcooliques de l'aniline et de la nitraniline, fournissait les substances $C^{24}H^{11}Az^3$ et $C^{24}H^9(AzO^4)^2Az^3$, engendrées par la substitution d'un équivalent d'azote à 3 équivalents d'hydrogène dans les composés primitifs. En continuant ses expériences il a réussi à produire des composés analogues au moyen de presque tous les dérivés basiques de l'aniline et de ceux de la toluidine et de l'anisidine.

L'équation suivante représente leur formation dans la série de l'aniline :

$$\underset{\text{2 équival. d'aniline.}}{2(C^nH^{n-5}Az)} + AzO^3 = \underset{\text{Nouveau composé.}}{C^{2n}H^{2n-(10+3)}Az^3} + 3HO$$

Il hésite pour le moment à exprimer une opinion sur la constitution de ces corps; il pense cependant que les formules suivantes représentent assez bien leur formation, leurs relations mutuelles et leurs décompositions :

Type de 2 équivalents d'aniline	$\left.\begin{matrix}C^{12}H^7 \\ C^{12}H^7\end{matrix}\right\} Az^2$
Azophényl-diamine	$\left.\begin{matrix}C^{12}H^4Az''' \\ C^{12}H^7\end{matrix}\right\} Az^2$
Azonitrophényl-diamine	$\left.\begin{matrix}C^{12}H^3(AzO^4)Az''' \\ C^{12}H^6(AzO^4)\end{matrix}\right\} Az^2$
Azobromophényl-diamine	$\left.\begin{matrix}C^{12}H^3BrAz''' \\ C^{12}H^6Br\end{matrix}\right\} Az^2.$

Presque tous ces corps sont magnifiquement cristallisés; la plupart sont des bases faibles qu'il est presque impossible de combiner aux

(1) *Comptes rendus*, t. LII, p. 1030. Mai 1861.

Digitized by Google

acides; les composés doubles qu'ils produisent facilement avec le bichlorure de platine et le trichlorure d'or démontrent qu'ils appartiennent à la classe des bases diatomiques.

Exposées une seconde fois à l'action de l'acide nitreux en présence de l'alcool, la plupart de ces bases perdent de nouveau 3 équivalents d'hydrogène qui sont encore remplacés par 1 équivalent d'azote; ainsi on a :

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}Az''' \\ C^{12}H^{7} \end{matrix}\right\} Az^{2} + AzO^{3} = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}Az''' \\ C^{12}H^{4}Az''' \end{matrix}\right\} Az^{2} + 3HO.$$

Azophényldiamine. Nouveau composé.

Il est à remarquer que ces bases ne s'obtiennent jamais libres mais combinées à l'acide nitrique, dont on peut les séparer par l'addition d'un alcali.

Les formules suivantes représentent les corps de cette série qui ont déjà été étudiés :

Diazophényl-diamine $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}Az''' \\ C^{12}H^{4}Az''' \end{matrix}\right\} Az^{2}$

Diazobromophényl-diamine $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{3}BrAz''' \\ C^{12}H^{3}BrAz''' \end{matrix}\right\} Az^{2}$

Diazotoluyl-diamine $\left.\begin{matrix} C^{14}H^{6}Az''' \\ C^{14}H^{6}Az''' \end{matrix}\right\} Az^{2}.$

A l'état libre, ces bases se présentent sous forme de précipités jaunes insolubles dans l'eau. Leur instabilité les rend peu propres à l'analyse. On a fixé leur composition par l'analyse de leurs nitrates et de leurs sels de platine, dont la plus grande partie est cristallisée. Voici les formules de ces composés :

Nitrate de diazophényldiamine $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}Az''' \\ C^{12}H^{4}Az''' \end{matrix}\right\} Az^{2},(HAzO^{6})^{2}$

Sel d'or de biazobromophényldiamine $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{3}BrAz''' \\ C^{12}H^{3}BrAz''' \end{matrix}\right\} Az^{2},H^{2}Cl^{2},(AuCl^{3})^{2}$

Sel de platine de diazotoluyldiamine $\left.\begin{matrix} C^{14}H^{6}Az''' \\ C^{14}H^{6}Az''' \end{matrix}\right\} Az^{2}, H^{2}Cl^{2},(PtCl^{2})^{2}.$

Ces nouveaux corps sont remarquables non-seulement à cause de leur constitution particulière, mais encore à cause de leurs propriétés : ils font exploxion avec une violence extrême sous l'influence de la chaleur ou de la percussion.

L'auteur n'a fait que commencer l'étude des produits de décomposi-

Digitized by Google

tion de ces corps. Il a constaté que le nitrate de diazophénylamine, chauffé dans l'eau, se décompose suivant l'équation suivante :

$$C^{24}H^{8}Az^{4},(HAzO^{6})^{2} + 4HO = \underset{\text{Phénol.}}{2(C^{12}H^{6}O^{2})} + 2(HAzO^{6}) + 4Az.$$

Cette substance subit une transformation correspondante sous l'influence de l'hydrogène sulfuré :

$$C^{24}H^{8}Az^{4},(HAzO^{6})^{2} + 4HS = \underset{\text{Mercaptan phénylique.}}{2(C^{12}H^{6}S^{2})} + 2(HAzO^{6}) + 4Az.$$

Cette dernière réaction fournit une méthode générale pour la production des mercaptans de la série phénylique.

Recherches sur les urées des ammoniaques diatomiques, par M. VOLHARD (1).

L'action de l'acide cyanique et de ses éthers sur les monamines donne naissance à des corps qu'on a désignés sous le nom d'*urées composées*.

En adaptant cette réaction aux diamines, M. Volhard a obtenu un groupe d'urées composées d'un ordre supérieur, très-remarquables par leurs caractères et leurs transformations.

Le dichlorure d'éthylène-diammonium, traité par le cyanate argentique, produit l'urée éthylénique, qu'on obtient sous forme de beaux prismes en évaporant la solution séparée du chlorure d'argent. Ce corps est soluble dans l'eau et dans l'alcool, il renferme $C^{4}H^{10}Az^{4}O^{2}$ (2), et se forme, par l'union d'une molécule d'éthylène-diamine, avec 2 molécules d'acide cyanique.

L'urée éthylénique fond à 192°; elle se dissout facilement et sans décomposition dans les acides chlorhydrique et nitrique, mais elle ne s'y combine pas.

Les solutions évaporées au bain-marie abandonnent cette urée à l'état de pureté. Sous l'influence de la potasse elle fixe les éléments de l'eau et se transforme en acide carbonique, en ammoniaque et en éthylène-diamine

$$C^{4}H^{10}Az^{4}O^{2} + 4KHO = 2(K^{2}CO^{3}) + 2AzH^{3} + C^{2}H^{8}Az^{2}.$$

C'est donc une véritable urée.

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 664. Avril 1861.
(2) H = 1, C = 12, O = 16.

Digitized by Google

Elle donne, avec le bichlorure de platine, des prismes d'une couleur rouge orangé renfermant :

$$C^4H^{10}Az^4O^2,HCl,PtCl^2.$$

Elle fournit avec le trichlorure d'or des écailles jaune d'or contenant :

$$C^4H^{10}Az^4O^2,HCl,AuCl^3.$$

On remarque que ce corps, quoique dérivant de 4 molécules d'ammoniaque, possède la capacité de saturation d'une molécule simple d'ammoniaque : c'est une tétramine monacide.

Urées éthylène-éthyliques. En soumettant le cyanate argentique à l'action du dibromure d'éthylène diammonium-diéthylénique, on observe une réaction analogue à la précédente. La solution, séparée du bromure d'argent, se prend en masse par le refroidissement.

La nouvelle substance se purifie aisément par la cristallisation dans l'alcool absolu, qui dépose l'urée éthylène-diéthylique sous forme d'aiguilles incolores extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool et contenant $C^8H^{18}Az^4O^2$.

L'urée diéthylène-diéthylénique fond à 124° en se décomposant en partie. Combinée avec le bichlorure de platine elle donne naissance au sel $C^8H^{18}Az^4O^2,HCl,PtCl^2$.

Le trichlorure d'or forme un sel analogue très-instable, et qui ne se prête pas à l'analyse.

Quand on verse goutte à goutte de l'éther cyanique dans l'éthylène-diamine anhydre, on obtient une réaction des plus vives. Chaque goutte produit le bruit du fer rouge qu'on plonge dans l'eau. Par le refroidissement le mélange se solidifie en une masse cristalline qu'on purifie par dissolution dans l'eau ou dans l'alcool faible. On obtient de cette manière des aiguilles fines dont la composition est : $C^8H^{18}Az^4O^2$. C'est la formule du corps obtenu par l'action du cyanate d'argent sur le dibromure d'éthylène-diammonium-diéthylique; mais ces deux substances sont loin d'être identiques.

L'urée qu'on obtient au moyen de l'éthylène-diamine et de l'éther cyanique se dissout facilement dans l'eau bouillante; elle est difficilement soluble dans l'eau froide, moins soluble dans l'alcool ordinaire, presque insoluble dans l'alcool absolu. Elle fond à 201° et se solidifie de nouveau à 185°. Cette matière est très-stable mais parfaitement indifférente. L'auteur a vainement essayé d'obtenir les sels de platine et d'or qu'on produit si facilement avec le corps engendré par l'action de l'éthylène-diamine-diéthylique sur l'acide cyanique.

Digitized by Google

La différence de ces deux corps se manifeste d'une manière encore plus saillante par l'étude des changements qu'ils éprouvent sous l'influence des réactifs.

Traitée par la potasse, l'urée engendrée par l'union de l'éthylène-diamine-diéthylique avec l'acide cyanique fournit, d'un côté, de l'éthylène-diamine-diéthylique, et, de l'autre, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, c'est-à-dire les produits de décomposition de l'acide cyanique :

$$C^8H^{18}Az^4O^2 + 4KHO = (C^2H^4)''(C^2H^5)^2H^2Az^2 + 2AzH^3 + 2K^2CO^3.$$

Au contraire, l'urée qui doit sa naissance à l'action de l'éthylène-diamine sur l'éther cyanique se scinde sous l'influence des alcalis en éthylène-diamine d'une part, en acide carbonique et en éthylamine d'autre part, c'est-à-dire en dérivés de l'éther cyanique :

$$C^8H^{18}Az^4O^2 + 4KHO = (C^2H^4)''H^4Az^2 + 2[(C^2H^5)H^2Az] + 2K^2CO^3.$$

Ces faits démontrent d'nne manière incontestable que les deux groupes moléculaires qui ont engendré les différentes urées éthylène-éthyliques se conservent intacts dans leurs combinaisons. L'une de ces urées peut être considérée comme un dicyanate d'éthylène-diammonium-diéthylique; l'autre est un diéthylcyanate d'éthylène-diammonium.

Ces observations font voir l'isomérie d'un très-grand nombre de substances supposées identiques jusqu'à présent. Les urées des ammoniaques monatomiques présentent des cas d'isomérie semblables aux précédents.

L'urée diéthylique, engendrée par l'éther cyanique et par l'éthylamine, se distingue par des propriétés saillantes de l'urée qu'on forme en soumettant la diéthylamine à l'action de l'acide cyanique. Sous l'influence de la potasse, ces deux corps se scindent, le premier en acide carbonique et en éthylamine, le second en acide carbonique, en ammoniaque et en diéthylamine. L'urée éthylique préparée à l'aide de l'acide cyanique et de l'éthylamine diffère même, par quelques propriétés physiques, de l'urée éthylique qu'on obtient par l'éther cyanique, quoique, sous l'influence de la potasse, ces deux urées donnent exactement les mêmes produits de décomposition, c'est-à-dire de l'acide carbonique, de l'éthylamine et de l'ammoniaque.

Digitized by Google

Sur la constitution de la scammonée, par **M. H. SPIRGATIS** (1).

La résine scammonée s'obtient pure en pulvérisant la résine brute et en la traitant à plusieurs reprises par l'alcool, en étendant d'eau l'extrait alcoolique, jusqu'au premier trouble, et en décolorant par le noir animal. Après filtration, on distille une partie de l'alcool, puis on ajoute de l'eau au résidu et on évapore au bain-marie jusqu'à ce que toute la résine soit séparée.

On traite ensuite pendant très-longtemps la résine par l'eau au bain-marie; les premières eaux de lavage sont très-acides; elles renferment un acide volatil, probablement de l'acide butyrique ou de l'acide valérianique, qui est contenu dans la résine brute.

La résine ainsi purifiée est amorphe, incolore et transparente, inodore et insipide. Sa composition est identique avec celle trouvée par M. Mayer pour la jalapine $C^{68}H^{56}O^{32}$. Séchée vers 100°, elle fond à 150° en un liquide incolore et brunit en se décomposant à une température plus élevée. Elle est soluble en toute proportion dans l'alcool, dans l'éther, dans la benzine.

L'acide azotique en petite quantité n'agit pas sur la solution alcoolique, tandis qu'il colore immédiatement la teinture de gaïac en vert, puis en brun. Les solutions alcooliques d'acétate de cuivre, d'acétate et de sous-acétate de plomb ne précipitent pas la résine scammonée.

L'azotate d'argent et le perchlorure de fer sont aussi sans action sur elle.

La résine pure se dissout d'une manière complète dans la potasse, la soude, l'ammoniaque, l'eau de baryte; les acides ne la séparent plus de sa solution dans ces alcalis; car elle s'est transformée en un acide, l'*acide scammonique*, qui se présente sous forme d'une masse amorphe, transparente, jaunâtre, très-hygrométrique, d'une saveur à la fois âcre et acidulée. Sa composition et ses propriétés sont exactement celles de l'*acide jalapique*.

Lorsqu'on traite la résine scammonée et l'acide scammonique par les acides énergiques, comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique étendus, on dédouble ces corps en glucose et en un acide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et cristallisant de ses solutions en petits mamelons ou en aiguilles microscopiques groupées, flexibles; tachant le papier quand il est fondu; se solidifiant à 60° et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVI, p. 289. [Nouv. sér., T. XL.] Décembre 1860.

Digitized by Google

formant alors une masse cristalline dure. Cet acide, que l'auteur désigne sous le nom d'*acide scammonolique*, présente une composition qui répond à la formule $C^{32}H^{30}O^{6}$, qui est celle attribuée à l'acide jalapinolique.

L'auteur serait porté à regarder la scammonée et ses dérivés comme identiques avec la jalapine et les corps auxquels elle donne naissance. Il n'est arrêté que par la différence suivante : La jalapine est transformée par les acides en *jalapinol*, corps qui se distingue de l'acide jalapinolique par 1 molécule d'eau en plus et par des propriétés moins acides. Ce corps intermédiaire ne paraît pas exister pour la scammonée.

Le *scammonolate de soude* ($C^{32}H^{29}NaO^{6}$) cristallise en belles aiguilles blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ces solutions sont précipitées par les sels de baryte, de chaux, d'argent, de cuivre et de fer. Les sels de *potasse* et *d'ammoniaque* sont analogues au précédent. Celui du *baryte* se dépose en aiguilles fines feutrées, lorsqu'on verse de l'eau de baryte dans une solution alcoolique chaude d'acide scammonolique; il renferme $C^{32}H^{29}BaO^{6}$.

Les sels de plomb et de cuivre sont amorphes; leur composition est analogue à celle des sels précédents.

L'*éther scammonolique* prend naissance lorsqu'on dirige du gaz chlorhydrique dans une solution d'acide scammonolique, ou de scammonée, dans l'alcool absolu. Quand on mélange la liqueur avec de l'eau, l'éther se sépare sous forme d'une huile qui, purifiée par solution et précipitation par l'eau, peut être obtenue à l'état cristallisé. Il fond à 32°5. Sa composition répond à la formule $C^{32}H^{29}(C^{4}H^{5})O^{6}$.

L'acide scammonolique traité par l'acide azotique fournit un corps qui paraît être identique avec l'*acide ipomique* de M. Mayer.

CHIMIE ANIMALE.

Sur l'alcaptone, substance contenue dans l'urine et réduisant l'oxyde de cuivre en solution alcaline, par **M. C. BOEDEKER** (1).

En examinant l'urine d'un malade, M. Bödeker fit la remarque que cette urine, lorsqu'on y ajoutait une certaine quantité d'alcali, deve-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 98. [Nouv. sér., T. XLI.] Janvier 1861.

Digitized by Google

nait brune en absorbant l'oxygène de l'air. Le volume d'oxygène absorbé dépassait un peu celui de l'urine mise en expérience. Saturée d'oxygène, l'urine conservait encore la propriété de réduire, à l'ébullition, l'oxyde de cuivre en solution alcaline.

On est parvenu, de la manière suivante, à isoler la substance capable d'absorber l'oxygène. L'urine, précipitée d'abord par l'acétate de plomb, et filtrée, a été additionnée, avec précaution, de sous-acétate de plomb. Le précipité renfermait à peu près tout le corps oxydable. La liqueur filtrée contenait du sucre. Lavé à l'eau, décomposé par l'hydrogène sulfuré, le précipité a fourni une liqueur brunissant avec les alcalis, réduisant à chaud la liqueur de Fehling, mais n'exerçant aucune action sur l'hydrate d'oxyde de bismuth récemment précipité, ce qui prouve que la réduction de l'oxyde de cuivre n'était pas due à du sucre.

La solution a été évaporée avec addition de petites quantités d'alcool, et le résidu desséché après l'introduction d'une notable proportion de sulfate de baryte en poudre. La masse brune, réduite en poudre, a été reprise plusieurs fois par l'éther ; la solution éthérée, évaporée au bain-marie, a laissé une masse résineuse d'un rouge-brun, dont se sont séparés d'assez abondants cristaux d'acide hippurique. Au bout de huit jours, on a repris par une petite quantité d'eau froide, et on a traité de nouveau la solution par l'acétate de plomb, puis par le sous-acétate, comme précédemment. Le précipité a été décomposé par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur a été évaporée.

Il est resté une masse amorphe, sous forme d'un vernis jaune d'or, sans odeur ni saveur particulière, que l'auteur a désignée sous le nom d'*alcaptone*, pour rappeler sa propriété caractéristique d'absorber l'oxygène en présence des alcalis. L'alcaptone est soluble dans l'eau et dans l'alcool en toutes proportions, et à peu près insoluble dans l'éther pur, dans l'état où elle se trouve après toutes les opérations que nous venons de décrire.

Chauffée avec de la chaux sodée, elle dégage des vapeurs alcalines d'une odeur repoussante. Sa solution rougit légèrement la teinture de tournesol. Elle ne réduit l'azotate d'argent qu'à chaud. Si l'on ajoute une petite quantité de soude au mélange fait à froid (dissolution d'alcaptone et d'azotate d'argent), il se produit un abondant précipité couleur de rouille, qui noircit rapidement. L'addition au même mélange d'ammoniaque, en proportion assez faible pour laisser subsister une faible réaction acide, provoque la formation d'un précipité blanc qui se colore bientôt en noir.

Digitized by Google

L'azotate de mercure donne, à froid, un précipité rouge-brun, qui se réduit à chaud en devenant gris.

L'acide permanganique est réduit à froid; l'acide chromique lentement à froid, instantanément à chaud.

La levûre de bière ne provoque pas de fermentation dans la solution d'alcaptone.

Le malade dont provenait l'urine examinée a vécu plusieurs années. Ayant eu l'occasion, au bout de deux ans, de se procurer de nouveau de l'urine de cet homme, M. Bödeker a trouvé qu'elle donnait les mêmes réactions, et qu'elle renfermait, comme la première fois, outre l'alcaptone, une proportion de glucose très-sensible, mais ne dépassant pas 1 %. La quantité d'urine sécrétée en 24 heures ne s'élevait pas au-dessus du chiffre normal (1,500 centimètres cubes).

Procédé nouveau pour la préparation de l'inosite, par M. L. COOPER LANE (1).

Le procédé ordinaire pour l'extraction de l'inosite peut, dans certains cas, ne pas fournir une trace de cette matière, et en laisse toujours une notable proportion dans les liqueurs. On en obtient davantage en opérant de la manière suivante : On traite les liquides, concentrés par évaporation et bouillants par 3 ou 4 fois leur volume d'alcool. S'il se forme un précipité abondant s'attachant au vase, on décante ; s'il ne se produit qu'un dépôt floconneux, on filtre à chaud, et on laisse refroidir. Au bout de 24 heures, s'il s'est déposé des cristaux d'inosite, on filtre une seconde fois, et on lave les cristaux avec une petite quantité d'alcool froid. S'il ne s'est pas séparé de cristaux, on ajoute de l'éther à la liqueur limpide, en agitant jusqu'à ce qu'il se produise un trouble laiteux, et on laisse reposer 24 heures. Quand l'addition d'éther a été suffisante, toute l'inosite se dépose en belles lamelles nacrées.

Lorsque la liqueur renferme beaucoup de matières étrangères, il est bon, après avoir séparé l'albumine, de traiter d'abord la solution par l'acétate de plomb, puis de précipiter l'inosite par le sous-acétate et de décomposer le précipité par l'hydrogène sulfuré. C'est la solution ainsi obtenue qu'on traite comme il vient d'être indiqué.

Par ce procédé, un cerveau de bœuf, une rate, un pancréas, le quart d'un poumon de bœuf, ont suffi pour donner une abondante cristallisation d'inosite.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 118. [Nouv. sér., T. XLI.] Janvier 1861.

Digitized by Google

Recherches chimiques sur l'organe électrique de la torpille et sur l'organe de la queue de la raie, par **M. M. SCHULTZE** (1).

L'extrait obtenu en traitant à plusieurs reprises par l'eau l'organe électrique de la torpille divisé autant que possible, et en exprimant la masse dans une toile, renfermait les substances suivantes :

Du *mucus* précipitable par l'acide acétique.

Un corps encore indéterminé, précipitable par l'acide gallique, et identique probablement avec celui trouvé par M. Liebig dans la chair des poissons et autres animaux.

De l'*urée* en quantité relativement considérable; de la *créatinine*; de la *créatine* (?); de l'acide lactique (?); c'est probablement à ce dernier acide que l'organe de la torpille doit la propriété de rougir le tournesol.

Plusieurs corps indéterminés cristallisables ou sirupeux, précipitables par le chlorure de zinc.

Une quantité notable de *phosphate de chaux*, du *chlorure de sodium*, et des traces d'*acide sulfurique*.

Les organes sont formés de *tissu cellulaire*, de *fibres élastiques*, et de *tissu cellulaire gélatineux*, avec des fibres nerveuses et des vaisseaux sanguins; de *syntonine*, qu'on peut extraire à l'aide de l'acide chlorhydrique étendu; d'un corps albuminoïde insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, dans la solution d'azotate de potasse et de carbonate de soude. Ce corps constitue un des éléments des plaques électriques.

Dans les organes pseudoélectriques d'une raie (*Raja oxyrhynchus*), on a trouvé, en les épuisant par l'eau, beaucoup de mucus précipitable par l'acide acétique et peu d'albumine. L'acide chlorhydrique étendu d'eau enlève une quantité notable de syntonine. Les corps spongieux qui correspondent aux plaques électriques se comportent comme ces dernières: elles ne se dissolvent pas dans l'acide chlorhydrique étendu, mais deviennent minces et transparentes. Ce qui reste se colore en rouge en présence de l'acide sulfurique et du sucre, et se dissout dans la potasse à chaud.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 1. 1861. N° 1.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALE.

Nouvelles recherches sur les combinaisons qui s'opèrent à l'aide des corps poreux, par **M. B. CORENWINDER** (1).

L'auteur a annoncé, il y a plus de dix ans, que l'on peut combiner partiellement le soufre et l'hydrogène en mettant ces deux corps en présence de la pierre ponce chauffée au rouge sombre. Il s'est proposé, dans ce nouveau travail, d'examiner si la vapeur d'eau et la vapeur de soufre n'ont pas d'action réciproque lorsqu'elles sont mises en contact à une température élevée en présence des corps poreux. L'expérience démontre qu'il en est ainsi. On place dans la partie moyenne d'un tube de verre ou de porcelaine des fragments de pierre ponce récemment calcinés, et, dans le voisinage d'une des extrémités, quelques morceaux de soufre, en ayant soin d'interposer de l'amiante entre le soufre et le bouchon. On chauffe la pierre ponce au rouge et on fait distiller lentement le soufre en même temps qu'on dirige avec précaution, par la même extrémité, un courant de vapeur d'eau. Au bout de peu de temps, il se produit de l'hydrogène sulfuré en abondance. Le phénomène a lieu d'une manière plus prononcée encore si on substitue à la ponce de la silice pure calcinée. Dans tous les cas, le corps poreux ne paraît pas subir d'altération.

L'auteur termine en faisant remarquer que ce phémonène mérite de fixer l'attention des géologues, car il permet d'expliquer la présence de l'hydrogène sulfuré qui a été signalée par MM. Boussingault, Ch. Deville et F. Leblanc, dans certaines émanations volcaniques.

Sur la densité de l'ammoniaque liquide, par **M. Ph. JOLLY** (2).

M. Jolly ayant été conduit, par des recherches sur les lois de la contraction dans des solutions plus ou moins étendues, à supposer que le chiffre donné par Faraday pour la densité de l'ammoniaque liquide (0,73) est de 1/6 trop fort, a entrepris des expériences pour vérifier son hypothèse.

Ayant préparé de l'ammoniaque liquide au moyen de la combinaison d'ammoniaque et de chlorure d'argent, et l'ayant condensé dans

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 140. Juillet 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 181. [Nouv. sér., T. XLI.] Février 1861.

Digitized by Google

un tube divisé, puis ayant pesé successivement le tube scellé avec l'ammoniaque liquide à 0°, le tube plein d'ammoniaque gazeuse à la même température, le tube vide, le tube plein d'eau à 0°, et ayant enfin déterminé la valeur des divisions par pesée, avec de l'eau à 0°, M. Jolly est arrivé aux résultats suivants, toutes corrections faites :

Densité de l'ammoniaque liquide à 0° : 0,6239 ; 0,6261 ; 0,6193 ; en moyenne, 0,6234.

Densité de l'ammoniaque gazeuse, rapportée à celle de l'air de même température, à pression égale : 0,558 ; 0,576 ; 0,565. Ces nombres ne présentent pas une grande exactitude, ayant été déterminés sur des volumes de gaz trop peu considérables.

Le coefficient de dilatation de l'ammoniaque liquide a été trouvé dans trois expériences, entre 0° et 10 ou 11°, de 0,00146 ; 0,00166 ; 0,00152, c'est-à dire près de moitié de celui de l'air. Les incertitudes de ces nombres proviennent probablement d'erreurs dans la détermination du volume des divisions des tubes employés.

Note sur l'action du protosulfure de carbone sur le perchlorure d'antimoine, par **M. HUSEMANN** (1).

Le protosulfure de carbone, préparé suivant les indications de M. Baudrimont (2), en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur du charbon animal chauffé au rouge, ayant été dirigé dans du perchlorure d'antimoine chaud, n'a fourni, après une réaction très-vive, que du chlorure de soufre ClS^2, et du perchlorure de carbone. Il ne s'est pas produit de combinaison directe du chlore avec le groupe CS ou C^2S^2.

Manganate de soude cristallisé, par **M. J. G. GENTELE** (3).

Un creuset rempli d'un mélange de parties égales de peroxyde de manganèse en poudre et d'azotate de soude brut ayant été exposé à la température d'un four à poterie de grès pendant la durée d'une cuisson, renfermait après refroidissement une masse noire fondue. Cette masse, pulvérisée et reprise par l'eau bouillante, a laissé un résidu ayant l'apparence de l'hydrate de peroxyde de fer. La liqueur, fil-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 229. [Nouv. sér., T. XLI.] Février 1861.

(2) *Comptes rendus*, T. XLIV, p. 1000. L'existence de ce corps a été mise en doute par MM. Berthelot et Playfair. (Voir page 214.)

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 58, 1861. N° 1.

Digitized by Google

trée sur des fragments de verre, et abandonnée au froid, s'est prise en grande partie en une masse de cristaux presque incolores, présentant la forme aciculaire du sulfate de soude et renfermant :

$$NaO, MnO^3 + 10HO.$$

Lorsqu'on les dissout dans l'eau, ils se décomposent en partie et la solution est verte. On ne peut dessécher ces cristaux que sur des briques ou de la porcelaine dégourdie; en présence de matières organiques, ils se décomposent immédiatement.

Étude des oxydes salins, et en particulier de ceux auxquels donne naissance l'oxyde chromique en s'unissant aux oxydes électro-positifs, par **M. J. PERSOZ** (1).

Toutes les fois qu'on chauffe un chromate métallique dont l'oxyde ne jouit pas d'un pouvoir basique assez puissant pour conserver à l'acide chromique sa stabilité sous l'influence de la chaleur, cet acide se décompose. Perdant la moitié de son oxygène, il passe à l'état d'oxyde de chrome, lequel s'unit avec l'oxyde qui servait primitivement de base au chromate et forme à son tour une combinaison définie, quel que soit d'ailleurs l'excès de ce dernier oxyde.

Si on soumet les chromates magnésien, zincique, manganeux, ferreux, cobaltique, niccolique, cuivrique, cadmique, cérique, uranique à l'action de la chaleur, soit isolément, soit avec le concours d'une certaine quantité du nitrate de la base qu'on veut unir à l'oxyde de chrome, on constate qu'il y a toujours décomposition complète de l'acide chromique, et l'on retrouve l'oxyde de chrome uni en proportion définie avec l'oxyde existant dans le chromate primitif ou avec un dérivé de cet oxyde.

Pour dégager ces combinaisons des matières étrangères et de l'excès d'oxyde, on pulvérise la masse calcinée, et on la traite à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant tant qu'il y a dissolution d'une certaine quantité de matière.

Il reste un précipité insoluble; on le laisse déposer et on le dessèche, après avoir décanté l'acide, dans la capsule même où on l'a lavé; car si on le jetait sur un filtre il passerait immédiatement au travers de ses pores.

Oxyde chromico-cuivrique. M. Persoz l'a obtenu antérieurement en chauffant dans un courant d'air le chromate de cuivre basique; sa

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 69. Juillet 1861.

Digitized by Google

formule est Cr^2O^3,CuO; c'est une matière pulvérulente d'une couleur noire intense, présentant une résistance extrême à l'action des agents les plus énergiques.

Oxyde chromico-cuivreux. Si l'on opère la calcination non plus dans une moufle mais dans un creuset fermé, on n'obtient plus, après le traitement à l'acide chlorhydrique, une substance noire amorphe, mais un corps présentant l'aspect métallique et cristallin et ressemblant beaucoup à la galène (1).

L'analyse a montré qu'il contenait pour la même quantité d'oxyde chromique deux fois plus de cuivre que le précédent; sa formule est donc Cr^2O^3,Cu^2O.

Observations sur la présence de quelques éléments ordinairement très-rares dans des substances plus communes, par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (2).

1° *Rutile.* Le rutile est une matière dont on peut extraire le vanadium avec grand avantage par le procédé suivant :

On chauffe du rutile de Saint-Yrieix avec trois ou quatre fois son poids d'hydrate de potasse mêlé à un peu de nitre. En traitant par l'eau la masse refroidie et pulvérisée on obtient une solution alcaline colorée en vert, dont on sépare le principe colorant, le manganèse, par l'alcool. On filtre, on traite par l'hydrogène sulfuré la liqueur, qui devient bientôt d'un beau rouge pourpre. Il se précipite un peu d'acide titanique et quelquefois des sulfures colorés; on filtre et on sature exactement la liqueur par de l'acide muriatique, on chauffe légèrement, et quand le gaz sulfhydrique a disparu, on sépare par le filtre une poudre brune qu'on grille dans un vase de platine. On obtient alors un sublimé blanc cristallin qui est de l'acide molybdique, et une substance fusible, de couleur foncée, qui est de l'acide vanadique.

100 grammes de rutile donnent, par ce procédé, $1^{gr},030$ de sulfures grillés, c'est-à-dire d'un mélange d'acides renfermant :

Acide titanique et stannique avec du platine des vases	$0^{gr},211$
Acide vanadique	$0^{gr},323$
Acide molybdique	$0^{gr},486$

(1) M. Friedel a trouvé que les cristaux de ce corps étaient des tables triangulaires paraissant appartenir au système octaédrique. Leur épaisseur était trop faible pour qu'on pût en déterminer exactement la forme.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXI, p. 342.

Digitized by Google

2° *Cérite de Batnas.* 100 grammes de cérite, traitée par le procédé qui vient d'être décrit, ont fourni :

Acide titanique	0gr,050
Acide tellureux et traces de vanadium	0gr,510

3° *Wolfram.* M. Deville a constaté dans le wolfram de Saint-Léonard la présence de très-petites quantités d'acide tantalique. M. Damour en avait trouvé de son côté dans le wolfram de Chanteloube.

4° *Cryolithe.* L'auteur a trouvé également, dans la cryolithe, de très-petites quantités d'une matière qui offre tous les caractères de l'acide hyponiobique.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Reproduction du fer oxydulé, de la martite et de la périclase. Protoxyde de manganèse cristallisé, par **M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE** (1).

1° *Fer oxydulé.* Le protoxyde de fer (obtenu par l'action d'un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone sur du sesquioxyde de fer, selon la méthode de M. Debray) a été traité par un courant lent d'acide chlorhydrique gazeux; il s'est formé du protochlorure de fer et du fer oxydulé, et il ne s'est pas dégagé de vapeur d'eau, comme on pouvait s'y attendre d'après les dernières expériences de l'auteur. Le fer oxydulé resté dans la nacelle de platine est parfaitement pur; il se présente en petits cristaux dont la forme est l'octaèdre régulier.

2° *Martite, magnoferrite.* On fait un mélange de magnésie compacte fortement calcinée et de sesquioxyde de fer, tous les deux en petits grains enfermés dans la même nacelle, et on y fait passer un courant lent et régulier d'acide chlorhydrique gazeux. Comme résultat de cette opération on trouve deux matières distinctes, d'abord de la périclase légèrement colorée par un peu de sesquioxyde de fer, puis des cristaux brillants, noirs, qui sont des octaèdres réguliers de 109°, dont les arêtes sont modifiées par les facettes du dodécaèdre rhomboïdal.

Ce sont les formes du spinelle, et en effet cette matière est un véritable spinelle dont la formule est MgO, Fe^2O^3; on l'avait débarrassée de

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 199. Août 1861.

Digitized by Google

la magnésie qui l'accompagne par une longue digestion avec l'acide nitrique.

On trouve parmi les produits volcaniques les plus intéressants, au Vésuve et au mont Dore, un minéral dont l'analyse, faite et discutée par M. Rammelsberg, tend à démontrer que ce corps doit être considéré comme de la magnoferrite mélangée de fer oligiste. Le produit obtenu artificiellement par M. Deville serait la magnoferrite pure. Cette découverte amènera sans doute M. Rammelsberg à admettre l'hypothèse qu'il discute et à laquelle il n'a pas encore osé s'arrêter.

Selon M. Deville elle contribuera aussi à faire penser que la martite ou sesquioxyde de fer octaédrique du Brésil n'est qu'une épigénie, et que la seule forme vraiment incontestable de cet oxyde est le rhomboèdre de 86°10'.

3° *Périclase.* L'acide chlorhydrique passant lentement sur la magnésie calcinée, transforme celle-ci sans perte aucune en petits cristaux, soit incolores, soit verdâtres comme la périclase du Vésuve, soit un peu jaunâtres lorsqu'ils renferment une petite quantité de protoxyde de fer. Ces cristaux sont encore des octaèdres réguliers qui prennent des dimensions très-notables, lorsqu'ils sont produits à une haute température; ils se dissolvent lentement mais complétement dans les acides, l'acide nitrique par exemple.

Le chlorure de magnésium en vapeurs se décompose au contact de la vapeur d'eau, et donne des cristaux également octaédriques et transparents.

On sait d'ailleurs que M. Dumas a obtenu de la magnésie cristallisée parmi les produits de la décomposition du chlorure de magnésium fondu par l'humidité de l'air.

4° *Haussmannite.* L'oxyde rouge de manganèse donne, dans un courant lent d'acide chlorhydrique, de petits octaèdres carrés dont l'angle est de 104 ou 105 degrés, ce qui permet de les identifier avec la haussmannite naturelle.

5° *Protoxyde de manganèse.* Ce protoxyde offre la couleur et la transparence de l'émeraude, avec l'éclat adamantin et une réfringence qui paraît considérable. En masse, il ressemble au vert de Schweinfurt, dont il présente la teinte. Ce sont des octaèdres réguliers de 109°28' ou des cubooctaèdres qui n'exercent aucune action sur la lumière polarisée.

Ces cristaux se dissolvent complétement dans les acides forts, sans dégagement de gaz et sans coloration; ils paraissent ne subir aucune modification même quand on les laisse au contact de l'air. On les

Digitized by Google

prépare facilement en réduisant un oxyde quelconque de manganèse par l'hydrogène, et en introduisant dans l'appareil chauffé au rouge cerise, avec un peu d'hydrogène, quelques bulles d'acide chlorhydrique gazeux qui doivent se succéder à de longs intervalles; l'acide qui entre dans l'appareil en sort intact.

6° *Protoxyde de fer.* Puisque l'acide chlorhydrique transforme le protoxyde de fer en protochlorure de fer et en oxyde magnétique, cet agent ne peut servir à la préparation du protoxyde de fer cristallisé; mais d'après ce qu'on vient de voir relativement à la périclase et au protoxyde de manganèse, on ne peut douter que la forme du protoxyde de fer ne soit l'octaèdre régulier. Il serait donc possible que le sesquioxyde de fer ou martite fût simplement une épigénie du protoxyde de fer trop altérable pour résister dans la nature aux agents d'oxydation. Ce qui semblerait le prouver, c'est qu'en chauffant à l'air des cristaux octaédriques de protoxyde de manganèse, ceux-ci se transforment en oxyde rouge en conservant la forme et l'éclat des cristaux primitifs, et donnent ainsi ce qu'on devrait considérer comme le véritable oxyde spinelle de manganèse si on n'avait évidemment une épigénie.

L'auteur ne peut encore essayer de donner l'explication de ces faits étranges de la cristallisation des oxydes métalliques dans une atmosphère d'acide chlorhydrique gazeux.

De la reproduction de l'étain oxydé et du rutile, par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

On obtient très-facilement des échantillons d'étain oxydé, de la plus grande beauté, par la méthode que l'auteur a décrite précédemment, c'est-à-dire par la réaction d'un courant lent d'acide chlorhydrique gazeux sur l'oxyde d'étain amorphe. Leur forme est celle de la cassitérite; ce sont des octaèdres à base carrée déterminée par une zone caractéristique de huit faces, présentant les angles de 135° des faces verticales d'un prisme carré.

Leur analyse confirme l'équivalent de l'étain fixé par M. Dumas.

Quand on veut obtenir des cristaux de grande dimension, il faut précipiter un peu le courant d'acide chlorhydrique. L'oxyde d'étain provenant de l'action de l'acide nitrique sur l'étain et bien calciné, est introduit dans une nacelle de platine de grandes dimensions, puis dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, que traverse le courant d'acide chlorhydrique.

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 161. Juillet 1861.

Digitized by Google

Quand le courant est lent, tout l'oxyde reste dans la nacelle et on l'y trouve en cristaux toujours assez petits, mais discernables et quelquefois mesurables. Quand le courant est un peu plus rapide, il y a toujours formation d'un peu de bichlorure d'étain en fumées épaisses et transport d'une partie de l'oxyde sur les parois du tube. Les cristaux produits ainsi par une réaction ultérieure de la vapeur d'eau sont plus volumineux, plus complets, et présentent, outre l'octaèdre surbaissé, les faces du prisme de 135°.

Cette observation a porté l'auteur à étudier également le produit de la décomposition du chlorure d'étain par l'eau. Il a obtenu ainsi des échantillons très-beaux et très-nombreux d'étain oxydé; tous présentent la forme cristalline de la cassitérite ; aucun n'a offert une forme prismatique ayant même de la ressemblance avec la forme de la brookite, et qui semblait constituer un cas de dimorphisme nouveau pour l'oxyde d'étain.

Titane oxydé ou rutile. — L'acide chlorhydrique transforme l'acide titanique amorphe en cristaux très-petits dont la détermination n'a pas été possible, mais dont les formes ne peuvent se rapporter qu'au rutile ou à l'anatase. Il est difficile d'expliquer le phénomène de cristallisation qui s'effectue au sein d'un gaz, comme si celui-ci possédait un pouvoir dissolvant éphémère, dans le cas surtout d'un corps comme l'acide titanique, réputé inattaquable par l'acide chlorhydrique. Cependant cette résistance n'est pas absolue, car on obtient souvent par volatilisation des cristaux dont la forme est semblable à celle des précédents.

Les cristaux ainsi obtenus sont très-brillants et colorés en bleu, comme l'anatase naturelle.

Cette circonstance doit tenir à une réduction partielle de l'acide titanique; car en traitant celui-ci par l'acide chlorhydrique gazeux dans une atmosphère réductrice, M. Deville a produit de petits cristaux dont les faces se coupent en projection à angles droits, et dont la couleur bleu indigo est tellement foncée qu'on l'aperçoit seulement si on les met en suspension dans un liquide. C'est un nouvel oxyde salin de titane qui a pour formule TiO^2,Ti^2O^3.

Cette substance pourrait bien être l'anatase ou sa matière colorante.

L'auteur termine en donnant un mode de préparation du rutile qui a été appliqué pour la première fois par M. Caron et lui.

Quand on mélange de l'acide titanique et du protoxyde d'étain, il se forme au rouge un titanate que la silice décompose en donnant un silicate et de l'acide titanique cristallisé. Les cristaux obtenus sont très-

Digitized by Google

purs et incolores quand on les prépare avec des matériaux purs : mais ils entraînent du manganèse et du fer en prenant la couleur du rutile naturel quand on ajoute aux matières à fondre une petite quantité de ces oxydes qui accompagnent l'acide titanique dans ses gisements. Cette réaction s'effectue dans un creuset de terre au rouge cerise. La silice du vase suffirait, mais il vaut mieux ajouter un peu de sable siliceux. On obtient alors une gangue très-riche en étain, sur laquelle sont implantés des cristaux de rutile qui atteignent souvent 5 à 6 millimètres de longueur; c'est pourquoi leur base n'est jamais exempte d'étain: on retrouve toujours ce dernier métal à l'analyse.

Leur forme est celle du rutile naturel ; les auteurs ont mesuré des prismes cannelés à huit faces, portant les angles de 135° qui caractérisent le prisme à base carrée. Les formes de l'anatase ne conviennent pas du tout à ces cristaux.

Si tout porte à croire que le fer oligiste, la périclase, la martite ont été formés au milieu des phénomènes éruptifs par les émanations chlorhydriques, il n'en est pas de même pour l'étain oxydé et surtout pour le rutile; M. Deville a analysé plusieurs de ces minéraux afin d'y rechercher certaines matières qui semblent caractéristiques de leur mode de formation, et il y a toujours trouvé des quantités notables de vanadium; or le vanadium, comme substance accidentelle, n'a été trouvé jusqu'ici que dans les substances produites au sein de l'eau.

De la production de la willémite et de quelques silicates métalliques par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

En faisant passer des vapeurs d'acide hydrofluosilicique sur du zinc, MM. Deville et Caron avaient antérieurement obtenu une substance cristallisée qui leur avait paru être du silicate de zinc. M. Deville prépare cette substance en beaux échantillons, en utilisant la réaction du fluorure de silicium sur l'oxyde de zinc. Il se forme du fluorure et du silicate de zinc qui se dissolvent mutuellement. Le fluorure de zinc étant volatil, surtout dans un courant de gaz, laisse le silicate en prismes hexagonaux de 120°, très-faciles à mesurer à cause de leurs dimensions, qui sont souvent très-considérables. Cette matière est incolore, transparente et fait gelée dans les acides. Elle présente la forme et la composition de la willémite naturelle $3ZnO,SiO^3$.

Le fluorure de zinc réagissant sur la silice donne le même produit,

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 1304. Juin 1861.

Digitized by Google

de sorte qu'une quantité limitée de fluorure de silicium peut minéraliser une quantité indéfinie d'oxyde de zinc et de silice.

L'auteur a repris avec beaucoup de soin l'étude de la réaction du chlorure de silicium sur l'oxyde de zinc, et il a constaté que contrairement à ce qui avait été annoncé par M. Daubrée, on n'obtenait jamais de willémite dans ces circonstances. Bien plus, ayant fait passer au rouge sombre du chlorure de silicium sur la willémite, il a reconnu qu'elle se détruisait entièrement.

M. Deville a fait réagir de même le chlorure de silicium sur un certain nombre d'oxydes, et les résultats sont en désaccord avec ceux qui avaient été publiés antérieurement sur ce sujet.

1° Le chlorure de silicium agissant sur l'alumine dans deux états différents de porosité ne donne pas de *disthène*, mais fournit une matière amorphe s'échauffant avec l'acide fluorhydrique, et composée de

Silice p. différ.	43,2
Alumine	56,8
	100,0

tandis que le disthène du Saint-Gothard a fourni :

Silice	37,7
Alumine, traces de fer	62,1
	99,8

2° Le chlorure de silicium agissant sur la glucine ne donne *pas de phénakite*; mais la base se transforme en une substance blanche, amorphe, qui ne peut être confondue avec ce minéral par sa composition.

3° Le chlorure de silicium donne avec la chaux une matière vitreuse, amorphe, qui, au moment de sa formation, baigne dans le chlorure de calcium fondu. Par sa composition, elle diffère essentiellement de la wollastonite. Cette dernière substance est d'ailleurs entièrement détruite par le chlorure de silicium.

4° Pour le péridot magnésien, les résultats sont identiques à ceux qui ont trait à la wollastonite.

5° Quant au grenat, l'auteur s'est contenté de soumettre un grenat granulaire qu'il avait analysé à l'action du chlorure de silicium. Il s'est complètement détruit; par conséquent sa formation par le chlorure de silicium n'est pas possible.

6° Enfin une aiguille de tourmaline noire s'est entièrement décolorée dans la vapeur de chlorure de silicium. Elle s'est partagée en

Digitized by Google

une multitude de petits anneaux suivant un plan parallèle à la base. Après l'opération, elle ne contenait plus de bore et elle avait perdu presque tout son fer. La tourmaline n'a donc pas pu être formée par le chlorure de silicium.

M. Deville termine en concluant que le chlorure de silicium lui paraît impropre à la formation des minéraux énumérés précédemment.

Action de la potasse caustique sur les divers minéraux formés par la silice, par **M. C. RAMMELSBERG** (1).

On a proposé l'emploi de la potasse caustique pour reconnaître si, dans un minéral compact formé par la silice, cette dernière existe à l'état de quartz cristallisé ou à l'état d'opale. M. Rammelsberg ayant eu quelques doutes sur la légitimité des conclusions que l'on peut tirer de l'action de la potasse, et ayant pensé que dans certains cas une plus grande solubilité pouvait être due simplement à une structure plus finement cristalline, a exécuté une série d'expériences sur les quartz hyalins, des agates, des calcédoines, des opales, etc., et a été conduit aux conclusions suivantes :

Le quartz hyalin, en poudre fine, est notablement attaqué par la potasse caustique bouillante.

Les minéraux compacts connus sous le nom de hornstein, agate, calcédoine, chrysoprase, silex pyromaque, etc., sont formés principalement de quartz, ainsi que l'a déjà dit M. H. Rose (2). C'est ce qui résulte surtout de leur densité, qui s'approche de 2,6, quoiqu'ils renferment toujours une petite quantité d'eau.

Il existe des variétés de calcédoine et de silex qui sont attaquées avec une facilité beaucoup plus grande que d'autres par la potasse. Leur densité prouve que la quantité de silice amorphe qu'elles peuvent renfermer est, en tous cas, beaucoup moindre que celle qu'ils ont perdu dans la potasse. Une calcédoine de Hongrie et une pierre à fusil se sont dissoutes en ne laissant que 6 $^0/_0$ de résidu, et pourtant, d'après leur densité, elles devaient renfermer plus de quartz que de silice amorphe.

Plus la masse quartzeuse est compacte, plus elle est attaquable par la potasse. Il est impossible de regarder toute la partie dissoute comme de l'opale, et tout le résidu comme du quartz.

Les opales aussi sont inégalement solubles dans la potasse. Elles lais-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*. T. CXII, p. 177. 1861. N° 2.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 4.

Digitized by Google

sent un résidu plus considérable que ne le comporte la quantité des matières étrangères qu'elles renferment.

L'acide fluorhydrique ne peut, pas plus que la potasse, servir à distinguer dans un mélange le quartz de la silice amorphe.

En résumé, les essais chimiques peuvent conduire à des conclusions erronées, surtout si l'on n'a pas soin de tenir compte de la densité des substances quartzeuses examinées.

Sur les circonstances dans lesquelles la chaux carbonatée se dépose à l'état de spath calcaire, d'arragonite ou de craie,

par **M. G. ROSE** (1). (Suite.) (2)

En poursuivant ses recherches, M. G. Rose a reconnu que, dans certaines circonstances, l'arragonite peut se former à la température ordinaire. C'est ce qui a lieu lorsque les dissolutions sont extrêmement étendues. Lorsqu'on introduit une très-petite quantité de carbonate de soude dans un petit matras et de chlorure de calcium dans un autre matras, que l'on remplit avec précaution ces deux vases d'eau et qu'on les introduit dans un vase cylindrique que l'on remplit ensuite également d'eau, on a un appareil dans lequel des solutions très-étendues de carbonate de soude et de chlorure de calcium se mélangent avec une grande lenteur. Ayant abandonné cet appareil pendant longtemps, M. G. Rose a reconnu qu'il s'y était formé de l'arragonite. Dans d'autres expériences où les solutions étaient moins étendues, il s'est déposé en même temps du spath calcaire et de l'arragonite dans différentes parties du vase.

L'arragonite cristallise aussi dans une solution très-étendue de carbonate de chaux dans l'eau chargée d'acide carbonique; abandonnée à l'air libre, la solution commence par fournir du spath calcaire, et, lorsqu'elle ne renferme plus que très-peu de carbonate de chaux, elle laisse déposer de petits prismes d'arragonite.

Lorsqu'on laisse évaporer une goutte de la solution de carbonate de chaux sur une plaque de verre, on obtient à la fois de la craie en globules, du spath calcaire en rhomboèdres et en disques et de l'arragonite en prismes.

L'eau de chaux donne, par l'évaporation spontanée à la température ordinaire, suivant son degré de concentration plus ou moins grand,

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXII, p. 43. 1861. N° 1.
(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 132.

Digitized by Google

un mélange d'hydrate de chaux cristallisé en prismes hexagonaux et d'hydrocarbonate de chaux, de l'hydrocarbonate de chaux pur ou du carbonate de chaux rhomboédrique.

L'hydrate de chaux s'obtient en jolis petits cristaux en abandonnant dans un flacon bouché de l'eau de chaux saturée à froid, à la température d'un poêle, pendant une journée. Ces cristaux ne se redissolvent pas quand le liquide se refroidit.

Lorsque l'eau de chaux s'évapore à la température de l'ébullition, elle fournit, quand elle est saturée, un mélange d'arragonite et d'hydrate de chaux; quand elle est étendue seulement d'arragonite, ou bien lorsque la température est un peu plus basse, un mélange d'arragonite et de spath rhomboédrique.

Si l'on fait passer dans l'eau de chaux un courant d'acide carbonique à la température ordinaire, il se forme d'abord des globules qui se transforment au bout de quelque temps en rhomboèdres. Si l'opération précédente se fait à la température de l'ébullition de l'eau, le précipité se compose de petits prismes d'arragonite.

Le spath calcaire peut aussi se déposer à une température élevée; si l'on introduit dans un flacon bien bouché une solution concentrée de carbonate de chaux dans l'eau chargée d'acide carbonique, et si l'on expose ce flacon pendant quelque temps à la température d'un poêle, on voit se déposer sur ses parois des cristaux brillants qui ne sont autre chose que des rhomboèdres de spath calcaire. Ces cristaux se dissolvent si on laisse le liquide se refroidir. Leur cristallisation a lieu par suite de la solubilité moindre du carbonate de chaux dans une liqueur chaude.

Note sur une nouvelle espèce de cuivre gris dite fournétite, par M. Ch. MÈNE (1).

L'auteur, qui a découvert cette nouvelle espèce de cuivre gris, en 1860, aux Ardillats, près Beaujeu (Rhône), dans une mine de plomb, donne l'analyse d'un autre échantillon de ce minéral trouvé dans une localité éloignée du premier gisement, mais identique cependant par sa position dans une mine de plomb. Cette localité est le Val Godemar (Hautes-Alpes).

Le minéral a l'aspect d'une pyrite de fer; il est gris d'acier avec des reflets verdâtres; il est amorphe et compact.

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 1326. Juin 1861.

Digitized by Google

Sa formule serait :

$$3Cu^2S + 2Sb^2S^3 + PbS + Fe^2As^3,$$

au lieu de

$$3Cu^2S + 3Sb^2S^3 + PbS + FeAs,$$

qui est la formule de la fournétite des Ardillats.

L'auteur propose de donner le nom de fournétite au groupe de cuivres gris renfermant de l'antimoine, du plomb et de l'arsenic.

Ces cuivres gris contiennent tous un peu d'argent; la quantité en est variable; celui des Ardillats a donné depuis 0,0005 à 0,0021, celui du Val Codemar a fourni constamment 0,0008 à 0,0011 de ce métal. L'auteur n'en a pas tenu compte dans la formule parce que de si petites quantités ne peuvent influencer le calcul.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Recherches sur les matières organiques et minérales des eaux de pluie, par **M. S. DE LUCA** (1).

Les recherches ont été faites à Pise : l'eau a été recueillie à trois hauteurs différentes : 1° à 54 ou 55 mètres au-dessus du sol, sur la tour penchée ; 2° à 18 mètres du sol ; 3° à 3 ou 4 mètres du sol.

L'auteur résume ainsi ses expériences :

Les eaux de pluie ne fournissent pas des réactions sensibles d'iode, mais les courants atmosphériques peuvent soulever du sol presque tous les éléments minéraux et organiques qui se trouvent dans la terre arable.

Les eaux de pluie recueillies à une hauteur de 54 mètres ne contiennent ni phosphates ni iodures; celles qui ont été recueillies à 18 mètres ne donnent pas non plus, d'une manière certaine, les réactions des phosphates et des iodures, mais ces corps se retrouvent facilement, quoique pas toujours, dans les eaux recueillies à une petite distance du sol.

L'acide azotique et les matières azotées se trouvent constamment dans les eaux de pluie recueillies à une hauteur quelconque du sol.

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 153. Juillet 1861.

Digitized by Google

Généralisation de la méthode acidimétrique, par **MM. E. LANGER et R. WAWNIKIEWICZ** (1).

M. Bunsen a proposé une méthode acidimétrique qui permet de doser par volumes les acides combinés avec les bases qui sont complétement précipitables par les alcalis caustiques ou carbonatés. Cette méthode consiste à ajouter à la solution du sel un excès de liqueur alcaline titrée, à séparer le précipité par filtration, et à déterminer dans la liqueur l'excès d'alcali au moyen d'une liqueur acide d'un titre connu.

Les auteurs ont essayé l'application de ce procédé sur un grand nombre de sels; les résultats obtenus sont en général très-approchés des nombres exigés par la théorie.

Les liqueurs titrées qu'ils ont employées étaient une solution de potasse caustique, une solution de carbonate de soude et de l'acide chlorhydrique.

Réactif nouveau pour l'acide sulfureux, par **M. BOEDEKER** (2).

Lorsqu'on ajoute du sulfite de soude à une solution de nitro-prussiate de soude, cette dernière se colore en rose; la coloration est beaucoup plus intense lorsque le nitro-prussiate de soude a été préalablement mélangé avec un excès de sulfate de zinc, et surtout lorsqu'on introduit dans le mélange une petite quantité de cyanure jaune. Dans ce cas elle devient pourpre.

Les acides et les alcalis détruisent la couleur, mais le bicarbonate de soude est sans action sur elle. On peut employer cette réaction pour rechercher l'acide sulfureux. Sa sensibilité est grande. Elle n'est pas gênée par la présence de l'acide hyposulfurique et des hyposulfites alcalins.

Sur le dosage volumétrique de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique, par **M. C. BOEDEKER** (3).

L'auteur revient une fois de plus sur le dosage volumétrique des acides phosphorique et arsénique au moyen des sels d'urane déjà souvent préconisés pour cet usage. Il recommande l'emploi de l'azo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 230. [Nouv. sér., T. XLI.] Février 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 193. [Nouv. sér., T. XLI.] Février 1861.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 195. [Nouv. sér., T. XLI.] Février 1861.

Digitized by Google

tate d'urane titré, versé goutte à goutte dans la solution des phosphates ou des arséniates, alcalisée d'abord par l'ammoniaque et acidulée ensuite avec l'acide acétique. La fin de la réaction est indiquée par la coloration rouge-brun que prend une goutte de la solution déposée sur une plaque de porcelaine à son contact avec une goutte de cyanure jaune.

D'après M. Bödeker, ce procédé est applicable au dosage des phosphates dans l'urine, en opérant sur 25 centimètres cubes d'urine, sans évaporation.

Il admet, avec MM. Knop et Arendt, que le précipité jaune qui se forme renferme 1 équivalent d'acide phosphorique (PO^5) pour 2 équivalents de sesquioxyde d'urane (Ur^2O^3).

Sur la détermination des degrés d'oxydation du manganèse contenus dans l'oxyde de manganèse du commerce, par **M. MOHR** (1).

Les oxydes de manganèse du commerce sont des mélanges de sesquioxyde Mn^2O^3 et de bioxyde MnO^2. Le sesquioxyde comme le bioxyde met en liberté un atome de chlore en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique; mais il consomme inutilement deux molécules d'acide chlorhydrique, tandis que le bioxyde n'en consomme qu'une. Il est donc utile de doser non-seulement l'oxygène que l'oxyde renferme en excès sur le protoxyde, mais aussi l'oxyde manganeux qui renferme le manganèse du commerce. On y arrive facilement en faisant agir l'oxyde de manganèse sur l'acide oxalique et en déterminant la perte d'acide carbonique, comme cela a été indiqué par MM. Fresenius et Will, une première fois avec l'oxyde tel quel, et une seconde fois après une calcination au rouge-blanc qui transforme tous les oxydes supérieurs du manganèse en oxyde Mn^3O^4.

Les poids d'acide carbonique produits donnent, par un calcul simple, les proportions relatives de sesquioxyde et de bioxyde de manganèse contenus dans le mélange.

Sur le dosage volumétrique de l'étain, par **M. A. STROMEYER** (2).

On connaît les difficultés que présente le titrage d'une solution de protochlorure d'étain; d'après M. Stromeyer, on tourne ces difficultés

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 382. [Nouv. sér., T. XLI.] Mars 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 261. [Nouv. sér., T. XLI.] Février 1861.

Digitized by Google

en ajoutant à la liqueur stanneuse, aussitôt après sa préparation, un excès de perchlorure de fer. Le protochlorure d'étain se transforme en bichlorure, et en même temps une quantité correspondante de sesquichlorure de fer en protochlorure qui est beaucoup moins sensible à l'action de l'air atmosphérique, et que l'on peut titrer à l'aide du permanganate de potasse.

L'étain métallique se dissout dans une solution de perchlorure de fer additionnée d'acide chlorhydrique, plus facilement que dans l'acide chlorhydrique pur. On peut, sans inconvénient, chauffer doucement et titrer le protochlorure de fer formé. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$Sn + 2(Fe^2Cl^3) = SnCl^2 + 4FeCl.$$

Notices analytiques, par **M. H. ROSE** (1).

Sur le dosage du tellure. Précipitation du tellure par les acides sulfureux et phosphoreux. — L'acide sulfureux est le meilleur réactif pour précipiter le tellure des solutions d'acide tellureux. Il est nécessaire, pour que la précipitation soit rapide et complète, d'aciduler fortement la liqueur par l'acide chlorhydrique. L'acide phosphoreux, ou plutôt l'acide phosphatique provenant de l'oxydation lente du phosphore à l'air, peut remplacer l'acide sulfureux pour la précipitation des solutions d'acide tellureux; toutefois, la précipitation est plus lente, même en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, et il faut évaporer la solution à plusieurs reprises au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, et reprendre par l'eau pour être sûr d'avoir précipité tout le tellure.

Réduction des combinaisons oxydées du tellure par le cyanure de potassium.—M. Oppenheim a déjà indiqué (2) l'emploi du cyanure de potassium en fusion pour réduire le tellure et pour séparer ce corps du sélénium. Ce procédé ne donne pas la quantité de tellure que l'on devrait trouver; il y a toujours une perte plus ou moins grande (3). On obtient des résultats plus corrects, en effectuant la fusion de la combinaison oxydée de tellure avec le cyanure de potassium à une douce chaleur, dans un

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXII, p. 307. 1861. N° 2.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXI, p. 279.

(3) Depuis, M. Oppenheim a transformé son procédé en employant une solution de cyanure de potassium bouillante et en l'appliquant simplement à la séparation du tellure, du sélénium et du soufre. (Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 186.) C. F.

Digitized by Google

matras à long col, dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène. Après une fusion de dix minutes environ, on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, puis on remplit le matras d'eau et on le renverse sur un verre plein du même liquide. Le tellure de potassium se dissout en colorant l'eau en rouge; à l'air, il se décompose avec dépôt de tellure; on favorise cette décomposition en faisant passer dans la solution un courant d'air. Le tellure déposé est recueilli sur un filtre, et la liqueur, additionnée d'acide chlorhydrique, est traitée par l'acide sulfureux pour réduire une petite quantité d'acide tellureux qui a pu se former.

Le cyanure de potassium en solution bouillante ne dissout que très-peu de tellure métallique. Il se forme dans cette circonstance du telluro-cyanure de potassium. De cette solution le tellure est précipité par l'acide chlorhydrique, mais non pas par l'air atmosphérique.

Réduction des combinaisons oxydées du tellure par fusion avec les carbonates alcalins. — Au lieu du cyanure de potassium, on peut employer les carbonates alcalins, et particulièrement un mélange d'équivalents égaux des carbonates de soude et de potasse, additionné d'un poids égal de chlorure de sodium ou de potassium en poudre. La fusion ne peut pas se faire dans un matras à cause de la température élevée qui est nécessaire; on l'opère dans un creuset de porcelaine, dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène.

Ce procédé donne des résultats moins précis que celui qui consiste à employer le cyanure de potassium.

Dosage du tellure à l'état de sulfuré. — L'acide tellureux est précipité complétement par l'hydrogène sulfuré, à l'état de sulfure de tellure, de sa solution chlorhydrique ou même azotique. On sèche le sulfure à 100° et on le pèse. Il faut que la solution azotique ne renferme pas d'acide azoteux. Si l'on n'est pas sûr de la pureté du sulfure de tellure, on le dissout par le chlore en présence d'une petite quantité d'eau, en ayant soin de faire passer, dans un second verre rempli d'eau, le chlore qui a traversé le sulfure de tellure, pour éviter l'entraînement d'une petite quantité de chlorure de tellure. Lorsque la dissolution est complète, on étend la liqueur d'eau, on chauffe pour chasser le chlore; on ajoute de l'acide chlorhydrique pour s'assurer s'il n'y a pas de nouveau dégagement de chlore, car il faut transformer complétement en acide tellureux l'acide tellurique qui a pris naissance, avant de précipiter le tellure par l'acide sulfureux.

Dosage de l'acide tellureux par simple évaporation. — Lorsque l'acide tellureux est dissous dans d'autres acides, et en particulier dans l'acide

Digitized by Google

azotique, on peut le doser en évaporant au bain-marie et en chauffant la masse sèche dans un creuset de platine à 200° ou 270° environ.

S'il y a de l'acide chlorhydrique dans la solution, il faut y ajouter de l'acide azotique. L'acide sulfurique peut être chassé complétement, mais il est nécessaire de maintenir le mélange pendant quelques instants à la température de fusion du zinc.

Séparation du tellure d'avec les autres métaux.— On ne peut pas séparer le tellure, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, des métaux dont les sulfures sont insolubles dans ce réactif. Il reste toujours du tellure dans les sulfures précipités. Il faut utiliser, pour cette séparation, la précipitation du tellure dans les solutions tellureuses par l'acide sulfureux, ou la volatilité du chlorure de tellure.

Séparation du tellure et du soufre. — On fond le mélange de soufre et de tellure avec du cyanure de potassium, dans une atmosphère d'hydrogène. On reprend par l'eau : de cette solution le tellure se sépare bientôt à l'état métallique. Pour doser le soufre, on ajoute de la potasse à la liqueur et on y fait passer un courant de chlore, qui transforme tout le soufre en acide sulfurique.

Lorsqu'on veut avoir seulement le poids du tellure contenu dans le mélange, on peut oxyder ce dernier par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, chasser le chlore en chauffant la solution, transformer l'acide tellurique en acide tellureux par l'acide chlorhydrique, et décomposer l'acide tellureux par l'acide sulfureux.

Notices analytiques, par **M. H. ROSE** (1).

Sur le dosage de l'étain. — Le procédé ordinaire de séparation de l'étain d'avec les métaux auxquels il est allié et qui consiste à attaquer par l'acide azotique, peut donner des résultats inexacts pour certains métaux dont les oxydes sont peu basiques. Si l'on veut employer ce même procédé pour un mélange d'oxydes, il faut préalablement réduire ceux-ci par l'hydrogène, opération qui peut se faire avec facilité dans un petit creuset de porcelaine.

On sait qu'une autre méthode consiste à précipiter l'oxyde d'étain (acide stannique) par l'acide sulfurique. Cette précipitation n'a lieu que dans les solutions étendues, lorsque l'oxyde d'étain se trouve dans sa modification [*a*] provenant de la décomposition du bichlorure. Il faut avoir soin de ne filtrer le précipité qu'après un long repos, surtout quand la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique, et dans ce der-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXII, p. 163. 1861. N° 1.

Digitized by Google

nier cas, de bien enlever tout cet acide par des lavages : s'il en restait une certaine quantité on risquerait de perdre de l'étain volatilisé à l'état de chlorure au moment de la calcination.

Il n'y a aucun avantage à remplacer, pour la précipitation, comme l'a fait M. Löwenthal, l'acide sulfurique par un sulfate ou par l'azotate d'ammoniaque.

La précipitation par l'acide sulfurique peut conduire à des résultats erronés lorsque la solution renferme des corps qui sont entraînés par l'oxyde d'étain, et qui ne peuvent pas être extraits du précipité par l'acide chlorhydrique. C'est en particulier le cas pour l'acide phosphorique.

Si l'étain existe à l'état d'alliage avec d'autres métaux, il faut faire l'attaque par l'acide azotique, comme si on voulait opérer la séparation à l'aide de cet acide. Après qu'on a chassé par évaporation dans une capsule de porcelaine la plus grande partie de l'acide azotique, on humecte la masse avec de l'acide chlorhydrique assez concentré, et on laisse le mélange en contact pendant une demi-heure. On ajoute une certaine quantité d'eau qui dissout le tout, et on précipite par l'acide sulfurique.

M. Reynoso a proposé, il y a quelque temps, de doser l'acide phosphorique en le précipitant par l'oxyde d'étain dans une solution azotique. Il faut employer, pour enlever tout l'acide phosphorique à la liqueur, au moins quatre ou cinq équivalents d'oxyde d'étain, et si l'on veut opérer avec une complète sécurité, il faut même aller jusqu'à huit ou dix équivalents. Le précipité ne présente pas une composition constante.

L'oxyde d'étain fortement calciné ne se dissout que par traces dans la plupart des acides. L'acide sulfurique concentré peut le dissoudre en un sirop épais; mais l'eau précipite tout l'oxyde de la solution.

L'oxyde calciné est dissous par le sulfate de potasse en fusion; mais en reprenant par l'eau, on voit tout l'oxyde se séparer de nouveau.

L'oxyde d'étain de la nature (*cassitérite*) ne peut être attaqué que par fusion avec les alcalis.

Séparation de l'étain et du cuivre. — La méthode ordinaire de séparation par l'acide azotique fournit pour l'oxyde d'étain un résultat un peu trop fort, une petite quantité d'oxyde de cuivre restant adhérente à l'oxyde d'étain. La méthode qui consiste à dissoudre la masse oxydée dans l'acide chlorhydrique et à précipiter l'acide stannique par l'acide sulfurique, est plus rigoureuse dans ce cas.

On peut aussi fondre la matière finement pulvérisée avec un mélange de soufre et de carbonate alcalin. L'eau dissout en même temps

Digitized by Google

que le sulfure d'étain une quantité extrêmement faible de sulfure de cuivre.

Si l'on traite les deux métaux par un courant de chlore, le chlorure de cuivre retient une trace d'étain.

La *séparation de l'étain et du bismuth* ne peut pas s'effectuer à l'aide de l'acide azotique. Il faut employer la fusion avec le soufre et avec un carbonate alcalin, ou, si les oxydes sont en solution, le sulfhydrate d'ammoniaque.

Séparation de l'étain et du plomb. — Ici encore la fusion avec un mélange de soufre et de carbonate alcalin donne les meilleurs résultats. Il est facile de s'assurer que l'oxyde d'étain renferme des traces de plomb quand on emploie l'acide azotique.

Séparation de l'étain et du zinc. — Les deux procédés par l'acide azotique et par l'acide sulfurique sont applicables. Si les métaux sont en solution, on peut les séparer par l'acide sulfhydrique, pourvu que la liqueur soit assez acide.

Séparation de l'étain et du fer. — Lorsqu'on oxyde les deux métaux par l'acide azotique, l'oxyde d'étain se dissout dans l'eau en même temps que le peroxyde de fer. En chauffant la masse après évaporation, on peut bien rendre l'oxyde d'étain insoluble dans l'acide azotique; mais une grande partie de l'oxyde de fer le devient en même temps. L'acide sulfurique précipite aussi un mélange des deux oxydes dans une solution étendue de chlorures.

La séparation de l'étain et du fer réussit facilement lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution chlorhydrique des oxydes. Il se précipite un mélange de sulfure d'étain et de soufre, et le fer reste dissous à l'état de protoxyde. On peut aussi opérer la séparation par le sulfhydrate d'ammoniaque; dans ce cas, il faut chauffer la liqueur; avec cette précaution, le sulfure de fer peut être lavé avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque.

La méthode qui consiste à fondre l'alliage avec un mélange de soufre et de carbonate alcalin ne vaut pas les deux procédés précédents. En reprenant par l'eau, on obtient une liqueur verte renfermant, avec le sulfure d'étain, une petite quantité de sulfure de fer.

La *séparation de l'étain et du manganèse* ne peut pas se faire par l'acide azotique. La précipitation par l'acide sulfurique, dans une liqueur chlorhydrique, réussit parfaitement.

Séparation de l'étain et de l'argent. — On peut employer indifféremment l'acide azotique, la fusion avec le soufre et le carbonate alcalin, ou le sulfhydrate d'ammoniaque.

Digitized by Google

Séparation de l'étain et de l'or. — Lorsque l'étain est en excès, on peut faire bouillir l'alliage finement divisé avec de l'acide sulfurique assez concentré, auquel on a ajouté avec précaution de l'acide chlorhydrique. L'étain se dissout à l'état de protochlorure. On chauffe jusqu'à volatilisation partielle de l'acide sulfurique ; l'oxyde d'étain reste dissous. Une addition d'eau le précipite à l'état de mélange avec de l'or finement divisé ; mais il se dissout de nouveau lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré et qu'on ajoute de l'eau. L'or reste parfaitement pur.

Lorsque l'or existe dans l'alliage en quantité notable, on est obligé d'attaquer par l'eau régale. Dans la solution étendue, on précipite l'étain par l'acide sulfurique.

La *séparation de l'étain, de la magnésie et des terres alcalines* peut être faite par calcination avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Deux calcinations suffisent pour éliminer tout l'étain : la première déjà ne laisse que des traces de ce métal mélangées au chlorure de magnésium et à la magnésie, qui forment le résidu.

Dosage du protoxyde et du bioxyde d'étain dans un mélange de ces deux corps. — On ne peut pas employer le procédé indiqué précédemment par M. Rose, et fondé sur la réduction du bichlorure de mercure à l'état de protochlorure par le protochlorure d'étain. Le protochlorure de mercure ne se sépare pas complétement de la liqueur.

L'acide sulfurique et l'ammoniaque précipitent un mélange des deux oxydes.

Les procédés volumétriques proposés pour l'analyse d'un mélange des deux oxydes ne donnent pas non plus de bons résultats.

Séparation de l'oxyde d'étain et de l'acide titanique. — Si les deux oxydes sont en solution, la séparation peut être effectuée à l'aide de l'acide sulfhydrique ou du sulfhydrate d'ammoniaque. Lorsqu'on fond le mélange des oxydes avec du soufre et avec du carbonate de soude et qu'on reprend par l'eau, tout l'étain se trouve dans la liqueur et tout l'acide titanique non dissous reste mélangé avec une petite quantité de titanate de soude insoluble. Pour doser la soude dans l'acide titanique, il faut chauffer ce dernier avec quatre ou cinq fois son poids de chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à volatilisation complète du chlorhydrate, reprendre par l'eau, qui dissout une petite quantité de chlorure de sodium, et calciner l'acide titanique qui reste à l'état de pureté.

Digitized by Google

Sur la détermination de la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler les substances organiques, par **M. A. STROMEYER** (1).

Pour doser l'oxygène nécessaire pour brûler une substance organique, et, par suite, connaissant le carbone et l'hydrogène qu'elle renferme, pour déterminer la quantité d'oxygène qui y est contenue, M. Stromeyer propose de brûler la substance dans un tube de verre après l'avoir intimement mélangée avec de l'oxyde de cuivre provenant de la décomposition du carbonate, et en recouvrant le mélange d'une colonne d'oxyde pur. L'oxyde préparé à l'aide du carbonate ne renferme pas du tout de protoxyde, et se dissout entièrement dans l'acide sulfurique étendu. Il est très-volumineux, et brûle facilement les substances organiques les plus carbonées. L'auteur trouve avantageux de mélanger l'oxyde de cuivre avec la moitié de son poids de carbonate de soude sec. Le soufre des substances organiques est transformé en sulfate; le chlore forme avec la soude du chlorure de sodium avec élimination d'oxygène, ce qu'il ne faut pas oublier dans le calcul de l'oxygène de la substance.

La combustion terminée, on ferme le tube, et après refroidissement, on dissout l'oxyde de cuivre et le cuivre réduit dans du sulfate ferrique mélangé d'acide sulfurique étendu, et on titre le sulfate ferreux provenant de la réduction du sulfate ferrique par le cuivre.

On peut tenir compte d'une manière approchée du volume d'air contenu dans le tube, et dont l'oxygène contribue pour sa part à la combustion de la substance; il vaudrait encore mieux chasser l'air complétement.

M. Stromeyer pense que la méthode qui vient d'être indiquée pourrait remplacer avantageusement, pour la détermination du pouvoir calorifique des combustibles, la fusion avec la litharge, indiquée par M. Berthier, cette dernière opération ayant l'inconvénient de laisser échapper le plus souvent des produits pyrogénés.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 247. [Nouv. sér., T. XLI.] Février 1861.

Digitized by Google

CHIMIE ORGANIQUE.

Formation de l'acide oxalique par l'oxydation des cyanures, par M. BERTHELOT (1).

L'acide cyanhydrique et les cyanures peuvent être regardés comme formés par l'union des éléments de l'acide formique, c'est-à-dire de l'oxyde de carbone avec l'ammoniaque

$$C^2HAz = C^2O^2 + AzH^3 - H^2O^2.$$

L'acide oxalique représente un degré d'oxydation intermédiaire entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique ; on est dès lors conduit à penser qu'en traitant les cyanures par des agents d'oxydation ménagés, on doit pouvoir former de l'acide oxalique.

Guidé par ces vues, l'auteur a fait bouillir une partie de cyanure jaune et quatre parties d'acide nitrique, jusqu'à destruction complète du cyanure ; il a évaporé, saturé les acides par du carbonate de potasse, chassé l'acide carbonique par quelques gouttes d'acide acétique, puis il a versé dans la liqueur du chlorure de calcium. Il s'est formé un précipité d'oxalate de chaux ; la proportion d'acide oxalique formée est très-peu abondante.

La cyanure rouge a donné le même résultat.

Sur l'absorption de l'oxyde de carbone par les alcalis, par M. BERTHELOT (2).

Dans un tube placé sur le mercure on introduisait l'alcali solide, l'oxyde de carbone et la matière dont on voulait étudier l'influence ; on remplaçait l'oxyde de carbone absorbé.

L'acide formique est toujours demeuré le produit principal et le plus souvent unique de la réaction.

1° *Potasse et eau.* L'absorption est d'autant plus rapide que la potasse se trouve en plus grande quantité. En présence d'une quantité de potasse suffisante, tout l'oxyde de carbone peut être absorbé en six semaines.

2° *Potasse et alcool.* L'absorption marche dix à quinze fois plus vite qu'en présence de l'eau. A 100° on retrouve une différence analogue.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXI, p. 458.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXI, p. 463.

Digitized by Google

Cette différence est en rapport avec une différence de même ordre entre les solubilités de l'oxyde de carbone dans les deux dissolvants, car ce gaz est sept ou huit fois aussi soluble dans l'alcool que dans l'eau.

Si l'on opère avec de la potasse et de l'alcool absolu, ou mieux avec de l'alcool sodé, la formation de l'acide formique est accompagnée de celle d'une très-faible quantité d'acide propionique.

3° *Potasse et esprit de bois.* L'esprit de bois active aussi l'absorption.

4° *Potasse et alcool amylique.* Même observation; seulement l'absorption est plus lente qu'avec les deux autres alcools. La différence s'élève environ à la moitié. Elle est peut-être due à la viscosité de l'alcool amylique.

5° *Potasse et glycérine.* Absorption beaucoup plus lente qu'avec l'eau, ce qui est dû sans doute à la viscosité.

6° *Potasse et éther ordinaire.* Absorption plus rapide qu'avec toutes les autres substances.

7° *Potasse et éthers composés.* Ether acétique : sans influence marquée; éther nitrique : absorption plus marquée qu'avec l'eau, due sans doute à la formation d'éther ordinaire.

8° *Soude et alcool.* La soude se comporte comme la potasse.

9° *Chaux et alcool.* L'absorption ne paraît pas plus rapide qu'en présence de la potasse aqueuse.

10° *Baryte et alcool.* L'alcool active l'absorption de l'oxyde de carbone par la baryte; cette absorption est alors très-marquée.

11° *Baryte et esprit de bois.* L'influence de l'esprit de bois est la même que celle de l'alcool.

12° *Baryte et éther.* L'absorption est activée d'abord si l'éther est aqueux; puis elle s'arrête, sans doute en raison de l'absence de l'eau nécessaire à la réaction.

— Une solution alcoolique d'ammoniaque n'absorbe pas l'oxyde de carbone à la température ordinaire.

Production du chlorure et du bromure de cyanogène, par M. LANGLOIS (1).

L'action du chlore et du brome sur une solution aqueuse de cyanure de potassium est énergique : la liqueur s'échauffe, brunit, dégage des vapeurs ammoniacales et laisse déposer une matière noire.

$$2Cl + KCy = CyCl + KCl.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXI, p. 480.

Digitized by Google

Si l'on entoure de glace le vase qui renferme la solution de cyanure, elle brunit à peine et la réaction se fait lentement et nettement.

Chlorure de cyanogène gazeux. On dirige un courant de chlore lavé dans un ballon rempli au quart environ par une dissolution d'une partie de cyanure de potassium dans 2 parties d'eau.

Le ballon est entouré de glace et mis en communication avec un tube de chlorure de calcium suivi d'un tube en forme d'U plongé dans un mélange réfrigérant, où va se condenser le chlorure de cyanogène en belles aiguilles incolores. Après l'opération, il reste dans le ballon une quantité notable de ce chlorure; pour l'en chasser on remplace la glace qui entoure ce vase par de l'eau chauffée de 40 à 50° après avoir eu soin d'arrêter le courant de chlore.

Bromure de cyanogène. La dissolution de cyanure est placée dans une cornue tubulée entourée de glace; on y fait tomber goutte à goutte du brome contenu dans un flacon autour duquel on maintient aussi de la glace.

L'action est très-vive; quand on a introduit une quantité de brome égale à deux équivalents environ, on bouche la tubulure de la cornue avec un bouchon en verre, on adapte à son col un flacon entouré de glace et on remplace la glace qui refroidissait la cornue par de l'eau maintenue à 60 ou 65°.

Le bromure de cyanogène distille et se condense dans le flacon en longues aiguilles incolores.

On l'obtient ainsi avec rapidité et en abondance.

Note sur l'existence de l'acide crésoxacétique, par **M. W. HEINTZ** (1).

En faisant agir le phénylate de soude sur l'acide monochloracétique, M. Heintz avait obtenu une certaine quantité d'un acide plus riche en carbone et en hydrogène que l'acide phénoxacétique. L'alcool phénylique qu'il avait employé renfermait une petite quantité d'alcool crésylique. En effet, en traitant convenablement les résidus de la préparation de l'acide phénoxacétique, il est parvenu à en extraire un sel de soude ne cristallisant pas de sa solution alcoolique et précipitable par l'éther sous forme d'une masse gélatineuse.

La solution aqueuse de ce sel ayant été traitée par l'acide chlorhydrique, et le précipité lavé à l'eau et comprimé, puis dissous dans l'ammoniaque, la solution ammoniacale neutre a fourni avec le chlo-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CIII, p. 76. 1864. N° 1.

Digitized by Google

rure de cuivre un précipité ressemblant au phénoxacétate de cuivre, quoique plus vert. Ce sel a donné à l'analyse des nombres s'accordant avec la formule

$$C^{18}H^{9}CuO^{6} + 2HO.$$

C'est du crésoxacétate de cuivre, pour suivre la nomenclature de M. Heintz, ou plutôt du crésylglycolate de ce métal,

$$\left.\begin{matrix} C^{4}H^{2}O^{2} \\ C^{14}H^{7} \\ Cu \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

Note préalable sur un nouvel acide dérivé du toluène,
par M. R. FITTIG (1).

On sait que M. Noad a obtenu l'acide toluique en faisant bouillir le cymène avec de l'acide azotique étendu. Le cymène a donné de même de l'acide benzoïque.

On pouvait penser, d'après ces faits, que le toluène fournirait un acide $C^{5}H^{2}O^{2}$, homologue avec l'acide benzoïque. Il n'en est rien : l'oxydation du toluène, au moyen de l'acide azotique, fournit un acide incolore, presque insoluble dans l'eau à froid, un peu plus soluble à chaud, fusible et volatil sans décomposition. D'après les analyses faites jusqu'ici, cet acide présenterait la même composition que l'acide salicylique $C^{7}H^{6}O^{3}$, sans pouvoir toutefois être confondu avec lui. En effet, il ne donne pas avec le perchlorure de fer la réaction caractéristique de l'acide salicylique.

Le sel de baryte est facilement soluble dans l'eau et s'en sépare par cristallisation, sous forme de mamelons. Le sel d'argent est peu soluble dans l'eau froide; dissous dans l'eau chaude, il cristallise en aiguilles brillantes et incolores.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide croconique,
par M. M. WILL (2).

Ce mémoire a pour objet la description de quelques croconates et d'un acide formé par l'oxydation de l'acide croconique, et que l'auteur nomme acide leuconique.

Le croconate de potasse, découvert par L. Gmelin parmi les produits accessoires de la préparation du potassium, ne renferme point d'eau

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 191. [Nouv. sér., T. XLII.] Février 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 177. [Nouv. sér., T. XLII.] Mai 1861.

Digitized by Google

lorsqu'il est sec (Liebig). L'auteur a trouvé qu'il en est de même pour quelques autres croconates dont la formule générale est $\cancel{C}^5M^2\cancel{O}^5$. L'acide croconique lui-même, qu'on obtient en décomposant le croconate de potasse par l'acide sulfurique en présence de l'alcool, renferme, à l'état cristallin, 3 mol. d'eau qu'il perd à 100°. Sa composition se représente par la formule $\cancel{C}^5H^2\cancel{O}^5 + 3H^2\cancel{O}$. Il constitue des lamelles d'un jaune d'or, ou des cristaux grenus, qui deviennent opaques au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, et plus facilement encore à 100°, en se transformant en une poudre jaune.

Le croconate de baryte cristallisé renferme $2\cancel{C}^5Ba^2\cancel{O}^5 + 3H^2\cancel{O}$.

Il ne perd pas son eau à 200°.

Le croconate de chaux, $\cancel{C}^5Ca^2\cancel{O}^5 + 3H^2\cancel{O}$, perd son eau complétement à 160°.

Le croconate de plomb $\cancel{C}^5Pb^2\cancel{O}^5 + 2H^2\cancel{O}$ ne se déshydrate complétement qu'à 180°.

Le croconate d'argent $\cancel{C}^5Ag^2\cancel{O}^5$ est anhydre.

On obtient ces sels par double décomposition avec le croconate de potasse.

Oxydation de l'acide croconique. La solution jaune de croconate de potasse est rapidement décomposée par le permanganate de potasse en présence de l'acide sulfurique, avec formation d'acide carbonique, seul produit de cette oxydation.

Le chlore ou l'acide nitrique décolorent pareillement la solution de croconate de potasse. (L. Gmelin, Liebig.)

Chaque goutte d'acide nitrique qu'on ajoute à une solution chaude de croconate de potasse détermine un dégagement de bioxyde d'azote exempt d'acide carbonique.

Avec le chlore on n'observe aucun dégagement de gaz. Un nouvel acide prend naissance dans ces circonstances: c'est l'acide leuconique. Il résulte de l'oxydation et de l'hydratation de l'acide croconique, réaction qui s'accomplit selon l'équation suivante :

$$\underset{\text{Ac. croconique.}}{\cancel{C}^5H^2\cancel{O}^5} + \cancel{O} + 3H^2\cancel{O} = \underset{\text{Ac. leuconique.}}{\cancel{C}^5H^8\cancel{O}^9}.$$

Le leuconate de baryte $\cancel{C}^5H^5Ba^3\cancel{O}^9$ se précipite sous forme d'un dépôt floconneux lorsqu'on mélange avec de l'eau de baryte la solution de croconate de potasse décolorée par le chlore.

En neutralisant cette solution par du carbonate de potasse, on peut obtenir, par double décomposition avec un sel d'argent ou de plomb, les croconates d'argent $\cancel{C}^5H^5Ag^3\cancel{O}^9$ et de plomb $\cancel{C}^5H^5Pb^3\cancel{O}^9$. Ces sels s'obtiennent sous forme de précipités floconneux jaune clair.

Digitized by Google

Lorsqu'on neutralise par la potasse, la soude ou l'ammoniaque, ou par leurs carbonates la solution de croconate de potasse décolorée par le chlore ou l'acide nitrique, on observe, au point de saturation, un changement de couleur. La liqueur passe du pourpre au rouge-bleu ou au jaune. Si elle est plus concentrée, elle laisse déposer des précipités abondants : celui de potasse paraît renfermer $\mathrm{C}^5\mathrm{H}^7\mathrm{KO}^9$.

Il résulte des recherches qui viennent d'être exposées que par l'addition de 1 atome d'oxygène et de 3 molécules d'eau, l'acide croconique qui ne renferme que 2 atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par des métaux, se convertit en un nouvel acide qui en renferme 3. Dans la notation typique la composition de ces acides pourrait être représentée par les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^5\mathrm{O}^3\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{C}^5\mathrm{H}^5\mathrm{O}^6\\ \mathrm{H}^3\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^3.$$

Ac. croconique bibasique. — Ac. leuconique tribasique.

Sur la composition et le mode de formation de l'acide rhodizonique, par M. H. WILL (1).

Dans la préparation du potassium il se forme comme on sait une masse noire qui, après des lavages alternatifs à l'alcool aqueux et à l'eau, finit par se convertir en une autre matière rouge pulvérulente. Cette matière, observée d'abord par Berzelius et M. Wöhler, a été étudiée plus tard par M. Heller. C'est le rhodizonate de potasse. L. Gmelin a trouvé que par l'évaporation de sa solution aqueuse, le rhodizonate de potasse se convertit en croconate.

Le rhodizonate de potasse se forme aussi lorsqu'on traite par l'eau ou par l'alcool la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium découverte par M. Liebig. M. Brodie (2), qui a étudié cette dernière réaction, pense qu'elle est accompagnée de la formation de potasse libre et la représente par l'équation suivante :

$$\underbrace{5\mathrm{C}^2\mathrm{O}^2\mathrm{K}^2}_{\text{Combinaison d'oxyde de carbone et de potassium.}} = \mathrm{K}^2\mathrm{O} + \underbrace{\mathrm{C}^{10}\mathrm{O}^8\mathrm{K}^6}_{\text{Rhodizonate de potasse.}}.$$

Les expériences de M. Brodie, qui ont fixé la science relativement à la composition de la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium, laissaient subsister quelques doutes concernant la composition de l'a-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 187. [Nouv. sér., T. XLII.] Mai 1861.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIX, p. 199, et *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 253.

Digitized by Google

cide rhodizonique lui-même; car cette composition n'a pu être déduite de l'analyse du sel de baryte facilement altérable.

Le présent travail comble cette lacune.

Pour préparer le rhodizonate de potasse on a séparé du potassium, par lévigation avec l'huile de naphte, la poudre noire que l'on obtient dans la préparation de ce métal, on l'a exprimée ensuite et on l'a soumise à des lavages multipliés, d'abord à l'alcool concentré, puis à l'alcool faible, auquel on a ajouté finalement de l'acide acétique. Ces lavages ont été continués jusqu'à ce que les solutions, de moins en moins alcalines, soient devenues incolores. Il est resté finalement une poudre rouge clair, onctueuse, devenant à l'air d'un rouge de kermès, et qui, après un dernier lavage à l'alcool faible, a été desséchée dans le vide.

Le rhodizonate de potasse ainsi obtenu peut être conservé sans altération lorsqu'il est sec. Il est exempt de croconate et d'oxalate de potasse, mais il renferme toujours une quantité variable de charbon très-divisé. Sa couleur varie du rouge kermès au rouge cochenille. Il se dissout lentement dans 150 parties d'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool. Séché de 120° à 150° il renferme $C^5H^2K^2O^6$.

Le sel simplement séché dans le vide renferme en outre 1 molécule d'eau, et sous cette forme il possède exactement la composition du croconate de potasse hydraté.

Le rhodizonate de baryte préparé par double décomposition avec une solution récente de rhodizonate de potasse et le chlorure de barium forme un précipité d'un beau rouge foncé. Séché dans le vide il renferme $C^5H^2Ba^2O^6 + H^2O$. Il perd son eau à 100°.

Le rhodizonate de plomb préparé en traitant par l'acétate de plomb la solution récente de rhodizonate de potasse, constitue un précipité floconneux rouge foncé. Séché dans le vide il renferme :

$$C^5HPb^3O^6 + H^2O.$$

Il perd son eau lorsqu'on le chauffe de 100° à 120°.

Le rhodizonate d'argent préparé par double décomposition, comme les sels précédents, se dépose sous forme d'un précipité rouge-pourpre foncé. Il est anhydre et renferme $C^5HAg^3O^6$.

Il résulte de ce qui précède que l'acide rhodizonique possède selon toute apparence une composition représentée par la formule $C^5H^4O^6$, qu'il est tribasique et qu'en conséquence cette formule peut être écrite dans la notation typique

$$\left.\begin{matrix} C^5HO^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3.$$

Digitized by Google

L'auteur termine par quelques considérations sur la formation de l'acide croconique avec l'acide rhodizonique, et sur la formation de ce dernier acide avec la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium.

La solution orangée, parfaitement *neutre*, du rhodizonate de potasse pur peut être évaporée au bain-marie sans éprouver une altération sensible; mais lorsqu'on la mélange avec de la potasse elle s'altère et absorbe lentement de l'oxygène.

Il se forme de l'acide croconique et de l'acide oxalique, sans que l'on puisse admettre que ces acides forment des produits d'un dédoublement pur et simple de l'acide rhodizonique.

Lorsqu'on ajoute à la solution orangée du rhodizonate de potasse quelques gouttes de potasse caustique, la couleur de la solution passe d'abord au rouge-brun, et par une douce chaleur au jaune. Pourtant cette solution renferme encore de l'acide rhodizonique peu ou point altéré, car elle donne avec les sels de plomb un précipité qui possède la composition du rhodizonate. Mais lorsqu'on évapore cette solution alcaline au bain-marie, le rhodizonate qu'elle renferme se convertit en croconate, ce qu'on reconnaît à cette circonstance que les sels de baryte donnent maintenant avec la solution un précipité jaune abondant de croconate de baryte difficilement soluble dans les acides.

Lorsque le rhodizonate est pur, cette réaction ne donne point naissance à d'autres produits. La formation de l'acide oxalique qui apparaît quelquefois tient à l'impureté du rhodizonate.

Les recherches de M. Brodie et les précédentes autorisent cette conclusion qu'il existe deux corps désignés sous le nom d'acide rhodizonique. Le premier, que M. Brodie a obtenu par l'action de l'alcool sur la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium, paraît renfermer $\mathrm{C^{10}K^6O^8}$ ou $\mathrm{C^5K^3O^4}$. Lorsqu'on le dissout dans l'eau il absorbe de l'oxygène, perd de la potasse et se convertit en croconate. Le second, le véritable rhodizonate de potasse, obtenu avec la masse noire, produit accessoire de la préparation du potassium, renferme à l'état sec $\mathrm{C^5H^2K^2O^6}$. Il se conserve à l'air sans altération et se dissout dans l'eau sans rendre celle-ci alcaline.

Le premier se forme sans doute d'une manière transitoire dans les traitements auxquels on soumet la masse noire, et se convertit ensuite dans le second par l'action de l'eau et de l'oxygène

$$2(\mathrm{C^5K^3O^4}) + 3\mathrm{H^2O} + \mathrm{O^3} = 2(\mathrm{C^5H^2K^2O^6}) + 2(\mathrm{KHO}).$$

Digitized by Google

Sur la présence de l'acide quinique dans le café, par **MM. ZWENGER et SIEBERT** (1).

D'après M. Stenhouse (2), les grains de café traités par un lait de chaux donnent une liqueur qui, lorsqu'on la distille avec du peroxyde de manganèse et avec de l'acide sulfurique, fournit de la quinone. MM. Zwenger et Siebert, qui ont déjà extrait l'acide quinique de la plante du vaccinier myrtille (3), devaient être conduits, par cette indication, à rechercher le même acide dans le café. Ils ont réussi à le découvrir, suivant leurs prévisions, en opérant comme nous allons l'indiquer.

Les grains de café, séchés à une température élevée et grossièrement concassés, ont été portés à plusieurs reprises à l'ébullition avec de l'eau, et les extraits, additionnés d'un lait de chaux, ont été concentrés d'abord à feu nu, puis, après filtration, au bain-marie. Le résidu sirupeux a été abandonné pendant 24 heures, avec deux fois son volume d'alcool concentré. Les parties insolubles, séparées du liquide surnageant qui renfermait la caféine, ont été lavées à l'alcool, exprimées entre des doubles de papier, puis dissoutes dans l'eau chaude et précipitées par l'acétate neutre de plomb, après filtration et addition d'une petite quantité d'acide acétique. Le liquide filtré a donné, avec le sous-acétate de plomb, un précipité qui a été décomposé par l'hydrogène sulfuré et qui a fourni une solution d'acide quinique ; cette dernière, saturée par la chaux et évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, a laissé déposer des croûtes de quinate de chaux qu'on a achevé de purifier par plusieurs cristallisations.

Les auteurs se sont assurés, par l'analyse et par l'étude des propriétés de l'acide et de plusieurs de ses sels, que l'acide quinique du café est identique avec celui des quinquinas et avec celui du vaccinier myrtille.

Le sel de zinc est anhydre ; il ne perd rien de son poids à 130°.

Le sel de cuivre, en petits cristaux brillants, verts, renferme 4 molécules d'eau de cristallisation ; sa formule est $C^{14}H^{10}Cu^{2}O^{12} + 4\,HO$.

Le sel d'argent ne renferme pas d'eau.

Dans une expérience, on a extrait du café Java 0,3 % environ d'acide quinique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1er volume supplémentaire, 1re liv., p. 77. 1861.

(2) *Pharm. Journ. and Transact.*, T. XIII, p. 382.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 73.

Digitized by Google

L'acide quinique et les quinates possédant la propriété de résister à une température assez élevée, il n'est pas étonnant que les auteurs aient réussi à extraire une certaine quantité d'acide quinique de l'infusion de café préparée pour la boisson.

L'acide extrait du café par M. Payen (1), et désigné par lui sous le nom d'*acide chloroginique*, était probablement de l'acide quinique impur.

D'après ces faits, et surtout en raison de la production de la quinone, que M. Stenhouse est parvenu à obtenir au moyen des extraits de diverses plantes, il est probable que l'acide quinique est un corps très-répandu dans le règne végétal.

Sur les produits d'oxydation de la mannite sous l'influence du noir de platine, par **M. GORUP-BESANEZ** (2).

Lorsqu'on humecte du noir de platine préparé d'après le procédé de M. Liebig, avec une solution aqueuse et concentrée de mannite, il se manifeste un vif dégagement de chaleur, il se dégage des bulles de gaz, et il s'élève un brouillard blanc acide au-dessus du mélange, qui répand une odeur de caramel. Les mêmes phénomènes se manifestent lorsque après avoir broyé 1 partie de mannite sèche avec 2 parties de noir de platine, on ajoute de l'eau et l'on expose le tout à l'action d'une température de 30 à 40° qu'il importe de ne pas dépasser. Il se dégage une petite quantité d'acides volatils, et la masse prend bientôt une réaction franchement acide. Si l'on continue l'expérience jusqu'à ce que la mannite ait entièrement disparu (ce qui n'a lieu qu'au bout de trois semaines lorsqu'on emploie environ 20 à 30 grammes de mannite), on obtient un liquide incolore ou tout au plus légèrement coloré en jaune qui renferme, comme produits principaux., un acide particulier, l'*acide mannitique*, et un *sucre fermentescible*.

Pour isoler l'acide mannitique on précipite par le sous-acétate de plomb la liqueur aqueuse qui le renferme et on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré. La solution aqueuse de l'acide mannitique ainsi préparée possède, à l'état de concentration, une saveur acide forte et franche. Elle décompose les carbonates avec effervescence et dissout à la température ordinaire le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène. Elle est précipitée incomplétement par l'acétate neutre de plomb, complétement par le sous-acétate de plomb. L'eau de chaux

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e sér., T. X, p. 266.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 257. [Nouv. sér., T. XLII.] Juin 1861.

Digitized by Google

et l'eau de baryte n'y forment pas de précipité en la neutralisant. Mais un excès d'eau de baryte la précipite. Ces sels de cuivre, additionnés d'ammoniaque, y forment un précipité vert, les sels mercureux et l'ammoniaque un précipité blanc qui devient peu à peu gris.

Une solution d'acide mannitique réduit à chaud le nitrate d'argent, et précipite de l'oxyde cuivreux des solutions alcalines d'oxyde cuivrique.

L'acide mannitique se dissout dans l'eau et dans l'alcool en toutes proportions. Il est peu soluble dans l'éther. Chauffé dans l'air sec il commence déjà à se décomposer à 80°, en se colorant en jaune, en brun, et finalement en noir. Chauffé sur une lame de platine il se boursoufle, prend feu, et brûle avec une flamme éclairante en répandant l'odeur du sucre brûlé, et en laissant pour résidu un charbon léger et brillant.

Les mannitates sont presque tous solubles dans l'eau et incristallisables; seuls les mannitates de plomb et d'argent sont peu solubles. On a préparé un mannitate neutre d'argent en précipitant une solution concentrée de mannitate de chaux par une solution sirupeuse de nitrate d'argent. On a obtenu ainsi un précipité floconneux renfermant $C^{12}H^{10}Ag^2O^{14}$.

Le mannitate de chaux $C^{12}H^{10}Ca^2O^{14}$ a été préparé en faisant digérer à une douce chaleur l'acide mannitique avec du carbonate de chaux et en précipitant par l'alcool la solution aqueuse. Le mannitate de plomb neutre, $C^{12}H^{10}Pb^2O^{14}$, a été obtenu en faisant bouillir une solution d'acide mannitique avec de l'oxyde de plomb et en filtrant la liqueur bouillante.

Par le refroidissement le sel de plomb s'est séparé sous forme d'un précipité grenu et cristallin. Mais la plus grande partie est restée sur le filtre à l'état insoluble sous forme d'une masse résineuse.

Le mannitate de cuivre renferme $C^{12}H^{10}Cu^2O^{14}$.

Les analyses qui ont été faites des mannitates assignent à l'acide mannitique lui-même la formule $C^{12}H^{12}O^{14}$. Cet acide se forme dans l'oxydation de la mannite par suite d'une transformation analogue à celle qui donne naissance à l'acide glycolique et à l'acide glycérique.

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + 4O = \underset{\text{Ac. glycolique.}}{C^4H^4O^6} + H^2O^2$$

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + 4O = \underset{\text{Ac. glycérique.}}{C^6H^6O^8} + H^2O^2$$

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^{12}H^{14}O^{12}} + 4O = \underset{\text{Ac. mannitique.}}{C^{12}H^{12}O^{14}} + H^2O^2.$$

Digitized by Google

La formation de l'acide mannitique, dans ces circonstances, confirme l'opinion émise par M. Berthelot sur la nature alcoolique de la mannite.

Il sera intéressant de rechercher si, par une nouvelle oxydation, l'acide mannitique ne pourrait pas se transformer en acide saccharique. Cela est possible, car il existe entre les acides mannitique et saccharique les mêmes relations qu'entre les acides glycolique et oxalique.

$C^4H^6O^4$	$C^4H^4O^6$	$C^4H^2O^8$
Glycol.	Ac. glycolique.	Ac. oxalique.
$C^{12}H^{14}O^{12}$	$C^{12}H^{12}O^{14}$	$C^{12}H^{10}O^{16}$
Mannite.	Ac. mannitique.	Ac. saccharique.

On a mentionné plus haut l'existence d'un sucre fermentescible parmi les produits de l'oxydation de la mannite. Pour séparer ce sucre de l'acide mannitique on a combiné celui-ci à la chaux et on a précipité le sel de chaux par l'alcool. La liqueur filtrée et concentrée a été précipitée de nouveau par l'alcool et a laissé après l'évaporation au bain-marie un sirop jaunâtre qu'il a été impossible de faire cristalliser, mais qui a présenté toutes les réactions du glucose.

On a préparé et analysé la combinaison bien connue $2(C^{12}H^{12}O^{12}),KO$ qui s'est précipitée sous forme d'un dépôt semi-liquide lorsqu'on a mélangé une solution alcoolique de potasse à une solution alcoolique du sucre en question.

En ce qui concerne ses propriétés optiques, ce sucre est complétement inactif comme la mannite dont il dérive.

Oxydation de l'acide malique sous l'influence de l'essence de térébenthine, par **M. BERTHELOT** (1).

Ayant abandonné pendant un an de l'acide malique, de l'eau et de la chaux sous une couche d'essence de térébenthine, l'auteur a reconnu qu'il y avait formation d'une petite quantité d'acide oxalique. La plus grande partie de l'acide malique était demeurée intacte.

Sur les bromures d'éthyle bromés. Transformation de l'alcool en glycol, par **M. Eug. CAVENTOU** (2).

Les éthers bromhydriques bromés ont été préparés par la méthode de M. Hofmann en chauffant, dans des tubes scellés vers 170°, du bromure d'éthyle avec du brome.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXI, p. 462.
(2) *Comptes rendus*, T. LII, p. 1230. Juin 1861.

Digitized by Google

En soumettant le produit de la réaction à des distillations fractionnées, on a isolé deux composés définis.

Le premier bout de 110 à 112°. Sa densité à 0° est de 2,155; c'est le bromure d'éthyle bromé (C^2H^4Br)Br isomérique avec le bromure d'éthylène.

Le second bout à 187°. Sa densité à 0° est de 2,659; c'est le bromure d'éthyle bibromé ($C^2H^3Br^2$)Br, qui est, chose curieuse, identique avec le bromure d'éthylène bromé décrit par M. Wurtz. On voit que l'isomérie n'existe que pour le premier composé, et qu'à partir du second les deux séries se confondent en une seule.

Le bromure d'éthyle bromé n'est pas davantage identique avec le bromure d'éthylidène qui se forme par l'action du perbromure de phosphore sur l'aldéhyde; car ce dernier corps n'est pas volatil sans décomposition comme ses deux isomères.

On sait que le bromure d'éthylène, chauffé avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, se transforme en bromure de potassium et en acétate éthylénique (glycol monoacétique).

L'auteur a soumis le bromure d'éthyle bromé à la même épreuve; l'ayant chauffé pendant deux jours à 140° avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, il a vu se former du bromure de potassium, et il a pu retirer du résidu une certaine quantité d'acétate éthylénique qui a fourni du glycol par la saponification au moyen de la baryte.

Formation synthétique d'une substance sucrée, par M. A. BOUTLEROW (1).

Le dioxyméthylène $C^2H^4O^2$ que l'auteur a obtenu en traitant l'iodure de méthylène par l'oxalate d'argent, se dissout facilement à l'aide de la chaleur dans les solutions étendues de potasse ou de soude, dans l'eau de baryte ou de chaux, et subit bientôt une transformation complète. Par l'ébullition avec l'eau de chaux, la solution, d'abord incolore, jaunit et prend finalement une teinte brune. A ce moment l'odeur caractéristique du dioxyméthylène a fait place à celle du sucre brûlé. Aucun gaz ne se dégage.

Si l'on ajoute l'eau de chaux peu à peu et qu'on s'arrête au moment où la coloration se manifeste, on obtient un liquide neutre qui n'est pas troublé par l'acide carbonique. La solution ainsi obtenue, concentrée au bain-marie d'abord, puis dans le vide, laisse un sirop mêlé de cristaux. En reprenant ce résidu par l'alcool, on dissout le liquide, et

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 145. Juillet 1861.

Digitized by Google

les cristaux, qui ne sont que du formiate de chaux, restent insolubles.

Le corps incristallisable est désigné par M. Boutlerow sous le nom de *méthylénitane*, parce qu'il se rapproche de la mannitane.

Cette substance est douée d'un goût sucré rappelant celui du jus de réglisse et d'une légère odeur de caramel. Elle laisse après l'incinération une petite quantité de cendres calcaires dont on n'a pu la débarrasser.

La solution aqueuse possède une légère réaction acide; elle réduit déjà à froid le tartrate cupropotassique; à chaud la réduction est énergique. Tous ces caractères rapprochent ces corps des sucres. Il est dépourvu du pouvoir rotatoire comme le sucre de mannite (mannitose). Il ne paraît pas offrir d'indices de fermentation au contact de la levûre de bière.

La méthylénitane s'unit à l'acide butyrique quand on la chauffe pendant plusieurs heures à 100° avec cet acide; le butyrate obtenu est oléagineux, épais à la température ordinaire et liquide à une température élevée. Il est presque insoluble dans l'eau; son odeur rappelle celle du fromage, sa saveur est amère. Chauffé au-dessus de 150° dans un courant d'air, il se volatilise en partie, mais on peut le distiller à la pression ordinaire. Il fournit par la saponification avec la baryte du butyrate de baryte.

En admettant que les petites quantités de sel que contient la méthylénitane soient du formiate de chaux et en en tenant compte, on est conduit à donner à ce corps pour formule probable $C^7H^{14}O^6$. L'auteur adopte provisoirement cette formule. Pourtant les analyses ne sont pas parfaitement concordantes et laissent subsister des doutes sur ce point. Si l'on admet cette formule, on peut représenter par l'équation suivante le dédoublement du dioxyméthylène sous l'influence des alcalis:

$$\underset{\text{Dioxy-méthylène.}}{4C^2H^4O^2} = \underset{\text{Méthy-lénitane.}}{C^7H^{14}O^6} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2}.$$

Sur la transformation en sucre de la peau des vers à soie,
par **M. S. DE LUCA** (1).

On a fait bouillir plusieurs kilogrammes de vers à soie pendant quelques heures avec de l'acide chlorhydrique concentré, et l'on a répété ce traitement trois fois de suite. Après avoir lavé par décantation le pro-

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 102. Juillet 1861.

Digitized by Google

duit ainsi obtenu, on l'a fait bouillir avec une solution concentrée de potasse; la partie insoluble a été lavée à l'eau distillée sur un grand entonnoir jusqu'à ce que l'eau de lavage cessât d'être alcaline. La matière séchée est légère, blanche, opaque; chauffée avec de la potasse, elle ne donne que des traces d'azote; elle se délaye peu à peu à froid dans l'acide sulfurique et produit un liquide à peine coloré et ayant l'aspect d'un mucilage. On verse ce liquide par petites portions dans l'eau bouillante et on entretient l'ébullition pendant une heure ou deux; on neutralise l'acide sulfurique par le carbonate de chaux en poudre, et on filtre. La liqueur évaporée au bain-marie fournit un sirop ayant la couleur du caramel et une saveur légèrement sucrée; ce sirop réduit la liqueur de Frommherz, fermente au contact de la levûre de bière avec production d'alcool et d'acide carbonique pur, et donne avec le sel marin des cristaux de la combinaison

$$2C^{12}H^{12}O^{12},2HO + NaCl.$$

La matière blanche qui s'est ainsi changée en sucre présente tous les caractères de la cellulose.

Ces résultats sont donc la confirmation de ceux qu'avaient fait connaître divers observateurs, et notamment MM. Peligot et Berthelot.

Sur le dibromhydrate de terpilène, par **M. BERTHELOT** (1).

L'hydrate d'essence de térébenthine est attaqué par l'acide bromhydrique gazeux; il se forme un dibromhydrate dont les propriétés sont semblables à celles du dichlorhydrate. Sa formule est :

$$C^{20}H^{16},2HBr.$$

L'auteur le désigne sous le nom de *bromhydrate de terpilène*.

Note préalable sur l'hydantoïne, par **M. A. BAEYER** (2)

L'hydantoïne prend naissance lorsqu'on réduit l'allantoïne à l'aide de l'acide iodhydrique : l'iode est mis en liberté et l'allantoïne se dédouble en urée et hydantoïne, ainsi que le fait voir l'équation suivante :

$$\underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6O^3Az^4} + 2HI = \underset{\text{Urée.}}{CH^4OAz^2} + \underset{\text{Hydantoïne.}}{C^3H^4O^2Az^2} + I^2.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXI, p. 463.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 178. [Nouv. sér., T. XLI.] Février 1861.

Digitized by Google

Cette réaction est précisément l'inverse de celle qui dédouble par oxydation l'acide pseudurique en urée et alloxane :

$$\underset{\text{Ac. pseudurique.}}{C^5H^6O^4Az^4} + O = \underset{\text{Urée.}}{CH^4OAz^2} + \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2O^4Az^2}.$$

L'hydantoïne se transforme en acide hydantoïque, en fixant de l'eau, comme l'alloxane en acide alloxanique. De même que l'alloxane, qui est un produit d'oxydation, se combine avec deux atomes d'hydrogène pour former l'acide dialurique, l'hydantoïne, qui a pris naissance par réduction, se transforme en acide allanturique par oxydation :

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2O^4Az^2} + H^2 = \underset{\text{Ac. dialurique.}}{C^4H^4O^4Az^2}.$$

$$\underset{\text{Hydantoïne.}}{C^3H^4O^2Az^2} + O = \underset{\text{Ac. allanturique.}}{C^3H^4O^3Az^2}.$$

L'hydantoïne se présente en cristaux incolores, solubles dans l'eau, possédant une saveur légèrement sucrée.

Elle paraît appartenir à une série de produits qui prennent naissance par la réduction de l'acide parabanique, série à laquelle appartiendraient aussi l'acide leucoturique et l'acide allanturique.

On peut aussi la regarder comme une amide formique :

$$\underset{\text{Hydantoïne.}}{C^3H^4O^2Az^2} + 4H^2O = \underset{\text{Ac. formique.}}{3CH^2O^2} + 2AzH^3.$$

Sur la carotine et sur l'hydrocarotine, par **M. A. HUSEMANN** (1).

Les carottes rouges ont été râpées ou exprimées, le résidu a été repris par l'eau à plusieurs reprises et exprimé de nouveau. Les liqueurs réunies ont été précipitées par une petite quantité d'acide sulfurique étendu et de teinture de noix de galle. Le précipité pâteux qui s'est formé a été recueilli sur un filtre, et exprimé sans qu'on l'ait desséché complétement. Jusqu'ici, on a suivi le procédé indiqué par M. Zeise (2) pour l'extraction de la carotine; au lieu de continuer, en traitant le précipité par la potasse et l'acide sulfurique, M. Husemann a commencé par épuiser la masse à demi desséchée par l'alcool à 80° bouillant, et cela à plusieurs reprises, et a ensuite mis le résidu en digestion avec du sulfure de carbone.

Les liqueurs alcooliques ont fourni de la *mannite*, dont la présence

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 200. [Nouv. sér., T. XLI.] Février 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXII, p. 380.

Digitized by Google

dans la carotte avait déjà été signalée par Vauquelin (1), et une matière blanche cristallisant en lamelles, beaucoup plus solubles dans l'alcool que la mannite. Cette matière est probablement identique avec une substance découverte, il y a quelques années, par M. Bödeker, et qui avait cristallisé sur le précipité formé dans le jus des carottes par l'acide sulfurique, et abandonné à l'air après un traitement au sulfure de carbone. L'auteur la désigne sous le nom d'*hydrocarotine*. Elle est insipide et sans aucune odeur, et se présente en grandes lamelles flexibles, d'un vif éclat soyeux, qui s'agglomèrent par la compression. L'eau ne la mouille pas. L'éther, le sulfure de carbone, la benzine, les huiles essentielles la dissolvent plus facilement que l'alcool. Son point de fusion est situé à 126°8.

L'analyse lui assigne la formule $C^{36}H^{30}O^{2}$.

Lorsqu'on la fond elle se transforme, sans changer de composition, en une substance amorphe, résineuse, beaucoup plus difficilement soluble que l'hydrocarotine dans le sulfure de carbone, et qui devient d'autant plus jaune et même plus rouge, que la température a été poussée plus haut.

La solution alcoolique d'hydrocarotine n'est précipitée ni par les sels métalliques, ni par l'acide tannique.

La baryte et la soude caustique, l'acide chlorhydrique et l'acide azotique concentré, les réactifs oxydants, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, etc., sont sans action sur l'hydrocarotine.

La potasse en fusion la transforme en un corps jaune amorphe, insoluble dans l'alcool ordinaire, soluble dans le sulfure de carbone, fusible à 120° en un liquide visqueux rouge-brun foncé; l'acide azotique fumant la dissout, et l'eau précipite de la solution un corps blanc amorphe difficilement soluble dans le sulfure de carbone, et qui paraît être une combinaison nitrée.

L'acide sulfurique concentré colore les lamelles d'hydrocarotine en rouge de feu et prend lui-même, peu à peu, une coloration rouge foncé. L'addition d'une certaine quantité d'eau sépare l'hydrocarotine dans sa modification amorphe.

Le chlore, le brome et l'iode forment, avec l'hydrocarotine, des produits de substitution $C^{36}H^{26}Cl^{4}O^{2}$, $C^{36}H^{27}Br^{3}O^{2}$, et $C^{36}H^{29}IO^{2}$. Ces trois corps sont incristallisables. Le corps bromé, traité par une solution alcoolique chaude de potasse, perd son brome et se transforme en une substance qui se dissout dans le sulfure de carbone en

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. XL, p. 46.

Digitized by Google

colorant ce liquide en rouge de sang; c'est peut-être de la carotine.

L'hydrocarotine paraît former avec l'eau, à de basses températures, des hydrates cristallisables qui, mis en contact avec un corps présentant la température ordinaire, se dédoublent immédiatement en eau et en hydrocarotine.

La *carotine* a été obtenue cristallisée en additionnant de son volume d'alcool absolu l'extrait obtenu par le sulfure de carbone et concentrée autant que possible. Les cristaux sont assez grands et présentent des reflets métalliques et irisés; on les lave à l'alcool chaud; ainsi purifiés, ils offrent une couleur rouge-brun, et ressemblent au cuivre réduit par voie humide. Leur odeur ressemble à celle des violettes. Ils sont solubles dans le sulfure de carbone, dans la benzine, dans les huiles essentielles, et même dans les huiles grasses. Ils se décomposent assez rapidement à la lumière, en se décolorant et en devenant moins solubles dans le sulfure de carbone et dans la benzine, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. La solution dans ces véhicules ne fournit plus de cristaux.

La même décomposition se produit lorsqu'on expose la carotine à une température élevée; elle est accompagnée d'une perte de poids.

La carotine, comme l'hydrocarotine, forme à une basse température un ou plusieurs hydrates cristallisés blancs, qui se décomposent à la température ordinaire.

L'analyse élémentaire a fourni pour la carotine des nombres s'accordant avec la formule $C^{36}H^{24}O^{2}$; ce corps diffère donc de l'hydrocarotine par 6 atomes d'hydrogène en moins.

Les dissolutions de carotine ne sont pas précipitées par les solutions alcooliques des sels métalliques. L'acide azotique fumant dissout la carotine; la solution laisse déposer, lorsqu'on l'additionne d'eau, un corps jaune citron insoluble dans le sulfure de carbone, et qui est un produit nitré.

L'acide sulfurique concentré la colore en violet et la dissout lentement en prenant la même couleur. L'eau fait disparaître cette coloration et précipite des flocons d'un vert foncé, qui ne sont autre chose que de la carotine amorphe.

L'acide sulfureux en présence de l'eau change la couleur de la matière en brun, et à sec en bleu indigo foncé. Ce dernier changement de couleur n'entraîne pas une altération de la substance.

Le chlore la transforme en un produit de substitution $C^{36}H^{20}Cl^{4}O^{2}$, soluble dans l'éther, dans la benzine et dans le sulfure de carbone, et fusible à 120°.

Digitized by Google

Note sur les polyamines monacides, par M. A. W. HOFMANN (1).

Dans des recherches précédentes, M. Hofmann a signalé l'existence d'un groupe de bases monacides contenant 3 équivalents d'azote, dont les principaux représentants, la cyanodiphényldiamine et la cyanotriphényldiamine, ont été formés en soumettant l'aniline à l'action du chlorure de cyanogène

$$\underset{\text{Aniline.}}{2C^6H^7Az} + CAzCl = \underset{\substack{\text{Chlorhydrate}\\ \text{de cyanodiphényldiamine}\\ \text{(mélaniline).}}}{C^{13}H^{13}Az^3,HCl} \quad (2)$$

et à l'action du tétrachlorure de carbone

$$\underset{\text{Aniline.}}{6C^6H^7Az} + CCl^4 = \underset{\substack{\text{Chlorhydrate}\\ \text{de cyanotriphényldiamine.}}}{C^{19}H^{17}Az^3,HCl} + \underset{\substack{\text{Chlorhydrate}\\ \text{d'aniline.}}}{3(C^6H^7Az,HCl)}.$$

L'auteur a rencontré dernièrement ce groupe de bases dans une nouvelle réaction.

En étudiant, il y a quelques années (3), l'action de l'éthylate de sodium sur le cyanate d'éthyle, M. Hofmann a observé la formation de la triéthylamine, et dans des expériences plus récentes (4), il a trouvé que la réaction entre ces deux corps peut affecter une forme différente qui empêche la production de la base triéthylique. Il n'est pas encore arrivé à préciser les circonstances qui déterminent les deux différentes actions, mais il a réussi au moins à fixer la nature de la substance qui, dans la seconde réaction, remplace la triéthylamine.

Le cyanate d'éthyle versé goutte à goutte sur de l'éthylate de sodium parfaitement sec donne lieu à une puissante réaction. La chaleur qui se dégage volatilise une partie du cyanate, tandis que la plus grande quantité se change en cyanurate d'éthyle qu'on peut obtenir avec toutes ses propriétés en épuisant par l'eau le résidu solide de la réaction.

En distillant le mélange de cyanurate d'éthyle avec l'éthylate de sodium à des températures de plus en plus élevées, on observe un abondant dégagement d'éthylène, tandis qu'un liquide très-alcalin se condense dans le récipient. Ce liquide renferme de l'alcool, un composé huileux facilement soluble dans l'alcool et difficilement soluble dans

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 1289.
(2) H = 1; C = 12; O = 16; S = 32.
(3) *Journal of the Chemical Society*, T. X, p. 20.
(4) *Journal of the Chemical Society*, T. XIII, p. 70.

Digitized by Google

l'eau, de l'éthylamine, et en dernier lieu une base puissamment alcaline, bouillant à une très-haute température, qui la décompose en partie.

La base nouvelle forme une série de composés salins bien définis, parmi lesquels il faut mentionner l'iodure, magnifiquement cristallisé, le beau sel de platine et le sel d'or. L'analyse a prouvé que ces deux derniers corps renferment :

Sel de platine	$C^7H^{17}Az^3,HCl,PtCl^2$
Sel d'or	$C^7H^{17}Az^3,HCl,AuCl^3$.

La composition de la base, telle qu'elle existe en combinaison avec les acides, s'exprime donc par la formule $C^7H^{17}Az^3$.

Toutefois, à l'état libre, cette substance retenant avec énergie 1 molécule d'eau, est représentée par la formule

$$C^7H^{19}Az^3O = C^7H^{17}Az^3,H^2O.$$

Elle doit son origine à l'action graduée, sur le cyanurate d'éthyle, de l'alcali hydraté qui se produit par la décomposition de l'éthylate de sodium sous l'influence de la chaleur :

$$\underset{\text{Éther cyanurique.}}{C^9H^{15}Az^3O^3} + 4\left[\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\Big\}O\right] = 2\left[\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\Big\}CO^3\right] + \underset{\text{Nouvelle base.}}{C^7H^{19}Az^3O}.$$

L'interprétation de ce nouveau composé n'offre pas de difficultés. Un coup d'œil jeté sur la formule fait voir qu'il représente dans la série éthylique le corps que M. Hofmann avait auparavant obtenu dans la série phénylique par l'action du tétrachlorure de carbone sur l'aniline. Il a déjà fait remarquer que ce dernier corps peut être rapporté, soit à 2, soit à 3 molécules d'ammoniaque, et qu'il se présente soit sous la forme de diamine cyanotriphénylique, soit sous celle de triamine carbotriphénylique

$$C^{19}H^{17}Az^3 = \{(CAz)(C^6H^5)^3H^2\}Az^2 = C^{IV}(C^6H^5)^3H^2\}Az^3.$$

De même, on peut regarder le nouveau composé éthylique comme la diamine cyanotriéthylique ou comme la triamine carbotriéthylique

$$C^7H^{17}Az^3 = (CAz)(C^2H^5)^3H^2\}Az^2 = C^{IV}(C^2H^5)^3H^2\}Az^3.$$

Cette dernière formule représenterait en quelque sorte l'agrégation des 3 molécules d'ammoniaque dans les bases de ce groupe et s'accorderait en outre avec le fait de la formation du terme phénylique au moyen du tétrachlorure de carbone.

Qu'on regarde ces corps comme des diamines ou comme des triami-

Digitized by Google

nes, ils sont dignes d'intérêt à cause de leurs caractères bien définis et des nombreuses réactions dans lesquelles ils paraissent se former.

La méthyluramine, base découverte par M. Dessaignes parmi les produits d'oxydation de la créatine, appartient au même groupe; et le terme peut-être le plus intéressant de la série, la guanidine, vient d'être obtenu par M. Strecker au moyen de l'action des agents oxydants sur la guanine. Rapportées à 3 molécules d'ammoniaque, les différentes bases mentionnées sont représentées par les formules suivantes :

Carbotriamine (guanidine) $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3$

Carbotriamine monométhylique (méthyluramine) $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\(CH^3)\\H^4\end{matrix}\right\}Az^3$

Carbotriamine diphénylique (mélaniline) $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\(C^6H^5)^2\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$

Carbotriamine triphénylique $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\(C^6H^5)^3\\H^2\end{matrix}\right\}Az^3$

Carbotriamine triéthylique $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\(C^2H^5)^3\\H^2\end{matrix}\right\}Az^3.$

L'analogie parfaite de ces composés est bien indiquée par le parallélisme de leurs produits de décomposition. Ainsi la guanidine, traitée par l'acide nitrique, se transforme en ammoniaque et en urée

$$CH^5Az^3,H^2O = H^3Az + CH^4Az^2O.$$

De même, le composé triéthylique, soumis à la distillation, se scinde en éthylamine et en urée diéthylique

$$CH^2(C^2H^5)^3Az^3,H^2O = (C^2H^5)H^2Az + CH^2(C^2H^5)^2Az^2O.$$

La transformation de l'éther cyanurique en une nouvelle base est d'autant plus digne d'intérêt qu'elle présente sous un nouvel aspect le passage de cet éther à l'état d'éthylamine. MM. Habich et Limpricht (1) ont déjà fait remarquer que ce passage est loin d'être accompli d'un saut, car il se forme une huile indifférente intermédiaire qui, d'après ses produits de décomposition, renferme

$$C^8H^{17}Az^3O^2 = C^2H^2(C^2H^5)^3Az^3O^2.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 104.

Digitized by Google

Le même composé huileux accompagne la nouvelle base éthylique engendrée dans l'action de l'éthylate de sodium sur le cyanurate d'éthyle. Cette substance occupe une place moyenne entre cette base et le cyanurate; de sorte que ce dernier corps passe évidemment par deux phases intermédiaires avant de se changer en éthylamine, la transformation consistant dans l'assimilation successive de 3 molécules d'eau déterminant l'élimination graduée du carbone de l'acide cyanurique sous forme d'acide carbonique :

$$\underset{\text{Éther cyanurique.}}{C^3(C^2H^5)^3Az^3O^3} + H^2O = CO^2 + \underset{\text{Corps indifférent.}}{C^2H^2(C^2H^5)^3Az^3O^2},$$

$$\underset{\text{Corps indifférent.}}{C^2H^2(C^2H^5)^3Az^3O^2} + H^2O = CO^2 + \underset{\text{Nouvelle base.}}{CH^4(C^2H^5)^3Az^3O},$$

$$\underset{\text{Nouvelle base.}}{CH^4(C^2H^5)^3Az^3O} + H^2O = CO^2 + 3\,\underset{\text{Éthylamine.}}{[H^2(C^2H^5)Az]}.$$

On distingue sans difficulté les mêmes phases successives dans la transformation de l'acide cyanurique lui-même en ammoniaque. En fait, les produits intermédiaires sont bien connus, quoiqu'on ne les ait pas encore obtenus directement avec l'acide cyanurique. Le premier composé est le corps découvert par M. Wiedemann parmi les produits de l'action de la chaleur sur l'urée (acide cyanurique), et décrit par lui sous le nom de biuret; le second est la guanidine de M. Strecker. Il suffit de regarder la formule de ces corps

Acide cyanurique	$C^3H^3Az^3O^3$
Biuret	$C^2H^5Az^3O^2$
Guanidine	$C\,H^7Az^3O$

pour se convaincre qu'ils présentent entre eux des rapports analogues aux relations mutuelles des dérivés de l'éther cyanurique; des méthodes heureusement choisies ne manqueraient pas d'arrêter la transformation de l'acide cyanurique aux phases intermédiaires.

Même dès à présent, le groupe cyanique est riche en exemples de transformations sériaires qui s'accomplissent sous l'influence de l'eau graduellement assimilée.

Les recherches célèbres de M. Liebig ont démontré que la mélamine, avant sa transformation en acide cyanique, subit toute une série de changements. Ce composé, fixant de l'eau et perdant de l'ammoniaque en même proportion, est successivement transformé en ammélide, en amméline et en acide cyanurique, lequel, à son tour, fixe une nouvelle quantité d'eau, perd de l'acide carbonique au lieu d'ammoniaque, et, passant par les phases intermédiaires que M. Hofmann a essayé

Digitized by Google

de tracer, se résout en dernier lieu en acide carbonique et en ammoniaque.

L'équation $C^3H^6Az^6 + 6H^2O = 6H^3Az + 3CO^2$
Mélamine. Eau. Ammoniaque. Acide carbonique.

représente le résultat final de la décomposition de la mélamine sous l'influence des alcalis hydratés; mais l'eau qui figure dans cette équation se fixe molécule par molécule, de telle sorte que le dernier terme n'est pas précédé par moins de cinq composés intermédiaires dont la formation et la destruction sont représentées par une série d'équations d'une symétrie parfaite :

Mélamine	$C^3H^6Az^6 + H^2O = H^3Az + C^3H^5Az^5O$		Ammélline.
Ammélline	$C^3H^5Az^5O + H^2O = H^3Az + C^3H^4Az^4O$		Ammélide.
Ammélide	$C^3H^4Az^4O^2 + H^2O = H^3Az + C^3H^3Az^3O^3$		Ac. cyanurique.
Ac. cyanurique	$C^3H^3Az^3O^3 + H^2O = CO^2 + C^2H^5Az^3O^2$		Biuret.
Biuret	$C^2H^5Az^3O^2 + H^2O = CO^2 + CH^7Az^3O$		Guanidine.
Guanidine	$CH^7Az^3O + H^2O = CO^2 + H^9Az^3$		Ammoniaque.

Sur la filtration de l'air et sur l'influence qu'elle exerce sur la fermentation, la putréfaction et la cristallisation,
par **M. H. SCHRŒDER** (1).

Le travail dont nous rendons compte forme la suite des recherches publiées par l'auteur, il y a quelque temps déjà (2). M. Schröder avait reconnu que l'ébullition d'un liquide fermentescible ou putrescible, dans un ballon fermé avec un tampon de coton, empêche en général la fermentation; toutefois le lait, le jaune d'œuf et le bouillon de viande renfermant de la viande, lui avaient donné des résultats différents.

En reprenant ces deux expériences, il a trouvé que pour empêcher, au moyen d'un tampon de coton, la putréfaction des substances dont il vient d'être question, il faut les porter préalablement à une température dépassant celle de l'ébullition de l'eau. Si l'on a pris cette précaution, et si l'on a ensuite introduit les substances dans un ballon, fait bouillir le liquide pendant un temps très-court, puis bouché le vase avec un tampon de coton avant que la température se soit abaissée, on ne voit aucun changement se produire.

On arrive au même résultat en prolongeant l'ébullition pendant fort longtemps.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 273. [Nouv. sér., T. XLI.] Février 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 35.

Digitized by Google

Lorsqu'on se contente de faire bouillir le liquide pendant peu de temps, on ne remarque pas la formation, à sa surface, des mycodermes qui se produisent à l'air libre. Pourtant la putréfaction a lieu : on peut en conclure que le ferment capable de provoquer la putréfaction est contenu, à l'état de germe, dans le lait, le bouillon de viande, le jaune d'œuf, et qu'il n'est pas détruit par une température de 100°.

L'auteur a essayé de transporter le ferment qui provoque la putréfaction dans des liquides de diverses natures. Il a fait cette opération avec toutes sortes de précautions, sous une cloche remplie de gaz de l'éclairage. Il a trouvé que ce ferment particulier ne se développe pas dans les liquides susceptibles de nourrir les ferments végétaux ordinaires, comme la levûre de bière, mais qu'il se propage au contraire en présence de l'albumine, de la caséine, du jaune d'œuf, de l'urine, et entraîne la putréfaction de ces liquides, même lorsqu'ils ont été chauffés préalablement à une température dépassant notablement 100°.

Après avoir cité encore un certain nombre d'expériences faites sur des solutions salines sursaturées, M. Schröder termine en formulant un certain nombre de conclusions dont voici les principales :

Il existe une série de phénomènes de fermentation et de putréfaction qui sont dus à des germes existant dans l'air; telles sont les fermentations alcooliques et lactiques, la moisissure, la putréfaction de l'urine.

Les substances animales ou végétales enfermées dans un ballon fermé par un tampon de coton sont garanties contre toute fermentation, lorsque tous les germes qu'elles renfermaient ont été détruits par l'ébullition.

Tous les germes amenés par l'air sont tués par une courte ébullition; toutefois le lait, le jaune d'œuf, la viande, renferment des germes qui ne sont détruits que par une ébullition prolongée ou par une température plus élevée que 100°.

Les germes renfermés dans ces dernières substances sont susceptibles, même après une ébullition dont la durée n'a pas été trop longue, de provoquer la putréfaction en se développant et de prendre la forme de vibrions de grande dimension, mais peu vivaces.

Ce ferment de putréfaction est de nature animale. Il vit aux dépens des matières albuminoïdes et ne peut pas se multiplier dans des conditions qui sont favorables au développement des ferments végétaux.

La cristallisation des solutions salines sursaturées est provoquée par une sorte d'induction exercée par la surface des corps solides.

Digitized by Google

La cristallisation des corps hydratés plus solubles est due à une induction moins énergique que celle qui provoque le dépôt des corps hydratés moins solubles.

L'induction la plus forte est exercée par la surface des cristaux de même nature que le sel dissous. La force inductive des enduits formés à l'air sur la surface des corps solides est moindre. Ces enduits sont détruits par la chaleur ou par l'immersion prolongée, et ne se reforment que très-lentement dans l'air filtré.

La cristallisation des corps hydratés plus solubles n'est provoquée que très-lentement par un cristal d'un de ces mêmes corps introduit dans le liquide avec toutes les précautions nécessaires; tandis que la présence d'un cristal des corps hydratés moins solubles entraîne une cristallisation immédiate de la solution.

Les solutions sursaturées, séparées, encore chaudes, de l'air libre par un tampon de coton, se conservent très-longtemps, parce que le coton empêche l'accès de toutes les particules solides flottant dans l'air. Un simple ébranlement est sans action sur les solutions sursaturées, à moins qu'il ne les amène en contact avec certaines parties du vase qui possèdent encore le pouvoir inducteur.

Sur la fermentation douce du lait et sur le dosage de la matière grasse du lait sans évaporation, par **M. A. MUELLER** (1).

L'auteur appelle fermentation douce du lait une fermentation dont il admet l'existence, et qui aurait pour résultat la dissolution des membranes dont les globules du beurre sont entourées. Il a constaté que l'éther enlève au lait des quantités de beurre qui vont croissant avec le temps à partir de la traite. Les quantités se sont élevées de 0,55 pour $^0/_0$ de matière grasse cédée à l'éther, 2 heures après la traite, jusqu'à 4,56 pour $^0/_0$, au bout de 109 heures.

M. Müller propose de doser le beurre dans le lait au moyen d'un mélange de 1 partie d'alcool absolu, et de 3 parties d'éther pur. Ce mélange a l'avantage de ne pas être insoluble dans le lait comme l'éther seul; 6 volumes sont entièrement miscibles à 1 volume de lait. Au bout d'une dizaine d'heures, la dissolution des matières grasses est complète pour du lait vieux.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 13. 1861. N° 1.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la théorie des types chimiques, par **M. STERRY HUNT** (1).

L'auteur fait remarquer dans cette note qu'il a énoncé avant MM. Williamson et Gerhardt l'idée de rapporter un grand nombre de corps minéraux ou organiques à l'eau H^2O^2 et à l'hydrogène H^2 considérés comme types. Après avoir fait remarquer que Laurent envisagea le premier l'alcool et l'éther comme de l'eau dans laquelle le groupe C^4H^5 remplace 1 ou 2 atomes d'hydrogène, il cite un certain nombre de publications dans lesquelles il a développé l'idée de prendre l'eau et l'hydrogène comme types d'un grand nombre de combinaisons.

Dans ces publications, il a insisté successivement sur les points suivants :

L'eau est le premier terme de la série homologue des alcools, de même que l'hydrogène HH est l'homologue du formène C^2H^3,H et de l'acétène C^4H^5,H (2).

Tous les composés salins qui renferment de l'oxygène peuvent être ramenés au type H^2O^2, et tous les composés oxygénés peuvent être envisagés comme appartenant au même type, que l'on peut dériver lui-même du type fondamental H^2 dans lequel le résidu HO^2 remplace H (3).

On peut rapporter au type H^2 tous les hydrocarbures et leurs dérivés chlorés, ainsi que les alcaloïdes volatils, en supposant que ceux-ci constituent des espèces amidées des hydrocarbures dans lesquels AzH^2 remplace H ou Cl.

On peut rapporter les chlorures MCl, MCl^3, MCl^5 à des types multiples d'hydrogène, savoir : HH, H^2H^2, H^3H^3.

Les acides monobasiques étant dérivés d'une molécule d'eau H^2O^2, on peut représenter les acides bibasiques comme dérivés d'une seconde molécule d'eau dans laquelle un résidu monobasique remplace H, et les acides tribasiques, d'une troisième molécule d'eau, dans laquelle le résidu qui remplace 1 atome d'hydrogène est bibasique. D'après cela, les trois acides phosphoriques sont : $(PO^4,H)O^2$, $(PHO^5,H)O^2$, $(PH^2O^6,H)O^2$.

En résumé, l'auteur rappelle que, dès 1848-1849, il a fait voir que ses

(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 247. Février 1861.

(2) *American Journal of Science*, T. V, p. 265, 1848; et T. IX, p. 65, 1850.

(3) *American Journal of Science*, T. VI, p. 173; et T. VIII, p. 82.

Digitized by Google

idées sur la théorie des types « offraient la base d'un vrai système de chimie, » et qu'après les avoir soutenues seul pendant près de quatre ans, il les a vu adopter par Gerhardt, sans que cependant ce dernier chimiste ait fait la moindre allusion à ses écrits. Toutefois, ajoute M. Sterry Hunt, il ne reconnaissait pas l'idée des types condensés et celles de l'hydrogène regardé comme type fondamental, lesquelles étaient, je crois, ressuscitées pour la première fois par M. Wurtz en 1855.

Nouvelles observations sur la théorie des types, à l'occasion de la note de M. STERRY HUNT, par **M. Ad. WURTZ.**

Je reconnais sans difficulté qu'il y a quelque chose de fondé dans la réclamation de M. Sterry Hunt. Au mois de mai 1855, j'ai eu l'honneur de voir ce savant, qui m'a entretenu de ses travaux et m'a remis quelques-uns de ses Mémoires imprimés. Il est incontestable que M. Sterry Hunt a émis, dès 1848, l'idée que l'eau et l'hydrogène peuvent servir de types à un grand nombre de combinaisons; et telle est à mes yeux l'importance de cette idée que je pense que l'histoire de la science devra lui en tenir compte. Il me permettra cependant de lui faire observer à cet égard que, de son aveu même, il n'est point le premier qui ait émis cette idée. Il cite lui-même Laurent, et il aurait pu citer M. Griffin, qui a énoncé des idées analogues bien avant Laurent. Pourtant ni Laurent ni M. Griffin ne passent, pas plus que M. Sterry Hunt, pour les auteurs de la théorie des types. Et, selon moi, c'est justice. Ceux qui découvrent les faits propres à mettre une idée en relief, et qui, grâce à l'évidence de ces faits, introduisent l'idée dans la science et la rendent féconde, ceux-là en sont les véritables auteurs. Or la découverte des éthers mixtes, celle des acides organiques anhydres et, je puis bien l'ajouter, celle des ammoniaques composées, ont véritablement mis au jour l'idée des types moléculaires telle que l'entend la chimie moderne. Voilà pourquoi MM. Williamson et Gerhardt passent généralement pour les auteurs de cette idée. Si ces chimistes sont cités de préférence à leurs prédécesseurs, cela tient à l'autorité des faits et à cette sorte de suprématie qu'exercent les découvertes proprement dites sur les pures spéculations.

Quant à ce qui me concerne, puisque mon nom se trouve mêlé à ce débat, j'ai peu de chose à ajouter. Pour répondre à cette objection que les types hydrogène, eau et ammoniaque sont pour ainsi dire pris au hasard et qu'il est impossible de supposer que la nature ait en quelque sorte choisi ces composés pour façonner tous les autres à leur image,

Digitized by Google

j'avais émis l'idée que tous les types pouvaient être ramenés à un seul, le type hydrogène plus ou moins condensé. L'eau est de l'hydrogène 2 fois condensé H^2H^2 dans lequel H^2 sont remplacés par O''; l'ammoniaque est de l'hydrogène 3 fois condensé H^3H^3 dans lequel H^3 sont remplacés par Az'''; c'est aussi de l'azote libre AzAz dans lequel la moitié de l'azote Az''' (1) est remplacée par H^3. On le voit, l'idée de l'atomicité des éléments, de l'azote en particulier, idée que d'autres chimistes, notamment M. Odling, ont d'ailleurs énoncée avant moi, se trouve nettement formulée dans ce Mémoire. C'est ce qui en fait l'originalité, et l'on chercherait vainement cette pensée dans la publication citée par M. Sterry Hunt. A la vérité, ce chimiste admet également des types hydrogène condensés, mais il les admet sans faire intervenir des éléments polyatomiques. Pour s'en convaincre, il suffit de remarquer qu'il rapporte les chlorures MCl^3 et MCl^5 aux types H^2H^2 et H^3H^3, tandis que dans mon Mémoire je rapportais le protochlorure de phosphore $P'''Cl^3$ au type H^3H^3, et que dans le même système d'idées on doive rapporter le perchlorure de phosphore P^vCl^5 au type H^5H^5.

Au reste, l'avouerai-je, ce système d'idées ne me paraît plus aujourd'hui aussi important qu'à cette époque. L'idée des types est en définitive un artifice, une pure convention. A mon sens elle doit se subordonner à une notion plus fondamentale, celle de l'*atomicité des éléments*. Pourquoi existe-t-il un type deux fois condensé, c'est-à-dire un type eau? parce que l'oxygène est diatomique, et que pour former de l'eau 1 atome d'oxygène s'unit à 2 atomes d'hydrogène. Pourquoi existe-t-il un type 3 fois condensé, un type ammoniaque? par la raison que certains éléments sont triatomiques, par la raison que 1 atome d'azote se combine à 3 atomes d'hydrogène. Sans éléments polyatomiques et sans groupes polyatomiques point de condensation moléculaire. Ce ont eux qui servent de lien à plusieurs molécules qu'ils réunissent en un seul faisceau.

On le voit, le principe de l'atomicité des éléments et des groupes faisant fonction de radicaux domine en quelque sorte l'idée des types. C'est une des notions les plus importantes de la chimie moderne. Et puisque je suis amené à traiter ce sujet, qu'il me soit permis d'énoncer une idée un peu différente de celle qui a été formulée dans ce Recueil par mon ami et collaborateur M. Foster (2).

M. Foster pense que l'atomicité d'un élément doit être une propriété

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. XLIV, p. 306.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 273.

Digitized by Google

aussi constante que son poids atomique. Ainsi, l'azote est toujours et partout un élément triatomique. Cette opinion me paraît trop absolue. Lorsqu'il s'agit d'éléments polyatomiques, je dirais que leur atomicité tend vers un maximum qu'elle ne dépasse jamais. Prenons des exemples :

L'azote est triatomique dans l'ammoniaque. Mais l'ammoniaque ne constitue point une combinaison saturée. Voilà pourquoi elle est capable de s'unir directement aux acides, par exemple à l'acide chlorhydrique. Ce n'est que dans le chlorhydrate d'ammoniaque que les affinités de l'azote sont complétement satisfaites. Mais dans ce sel l'azote est uni à 5 éléments monoatomiques ; il est donc pentatomique.

Considérons maintenant le protoxyde et le bioxyde d'azote. Le protoxyde renferme $\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}\Theta$. Pour concilier l'hypothèse de l'azote triatomique avec la constitution du protoxyde d'azote, il faudrait supposer que des 6 unités de combinaison ou d'affinité (si je puis m'exprimer ainsi) qui résident dans 2 atomes d'azote $\left.\begin{matrix}Az'''\\Az'''\end{matrix}\right\}$, 4 disparaissent dans l'union de l'azote avec l'azote, de telle sorte qu'il n'en reste plus que 2 pour satisfaire l'affinité de l'oxygène diatomique. On avouera qu'une telle hypothèse ressemble à un expédient. Pourtant, pour sauver un principe important, on pourrait l'adopter. Mais le bioxyde d'azote $Az\Theta$ va nous montrer que ce principe ne peut pas être sauvé. En effet, il faut bien admettre que dans cette combinaison l'azote est diatomique ; car il est combiné à un élément diatomique, l'oxygène.

Ainsi, la constitution des combinaisons oxygènes de l'azote démontre que cet élément n'est pas toujours triatomique.

De même le carbone ne peut pas toujours être envisagé comme un élément tétratomique. Car dans l'oxyde de carbone $C\Theta$ il est manifestement diatomique.

Dans les carbures d'hydrogène C^2H^2, C^2H^4, C^3H^4, etc., on pourrait supposer qu'il est tétratomique et que pour satisfaire l'affinité du carbone pour le carbone tantôt deux, tantôt quatre unités de combinaison sont absorbées.

Mais il me semble préférable d'admettre que dans ces carbures d'hydrogène le carbone peut exister dans deux états : à l'état de carbone diatomique et à l'état de carbone tétratomique. Considérons le gaz oléfiant : si nous supposons qu'un atome de carbone y est diatomique, tandis que l'autre est tétratomique, il sera facile de nous rendre compte de cette propriété importante du gaz en question de se combiner à 2 atomes d'un

Digitized by Google

élément monoatomique tel que le chlore, le brome, etc. Ces deux atomes viennent satisfaire les affinités du carbone diatomique, qui tend à devenir tétratomique. Lorsque dans une combinaison carbonée les affinités du carbone tétratomique sont entièrement satisfaites, comme il arrive dans la série C^nX^{n+2} (X étant un élément monoatomique), une telle combinaison n'est plus susceptible de s'unir directement à un autre corps par voie d'addition. Elle est saturée. C'est une combinaison-limite. On a souvent fait remarquer, que parmi tant d'hydrogènes carbonés que l'on connaît aujourd'hui, aucun ne renferme un nombre d'atomes d'hydrogène supérieur à celui qu'indique la formule C_nH^{n+2}.

L'expérience nous démontre que l'affinité d'un élément polyatomique pour d'autres éléments est satisfaite par degrés. La capacité de combinaison (l'atomicité) du premier pour un autre varie donc suivant les conditions où ils se trouvent placés, jusqu'à ce qu'elle atteigne un maximum qu'elle ne dépassera point. Elle varie aussi suivant la nature de cet autre élément. La capacité de combinaison de l'azote pour l'hydrogène = 3. L'azote est triatomique dans l'ammoniaque. Mais ajoutez à cette ammoniaque de l'acide chlorhydrique représentant deux nouvelles unités de combinaison et renfermant un élément différent, elles vont s'ajouter aux trois autres et l'azote deviendra pentatomique. Suivant les circonstances la capacité de combinaison du carbone pour l'oxygène est représentée par 2 ou par 4 ; 2 dans l'oxyde de carbone, 4 dans l'acide carbonique. Mais elle tend vers 4. Voilà pourquoi l'oxyde de carbone peut se combiner directement soit à l'oxygène, soit au chlore.

Je vois dans la tendance que possèdent les éléments polyatomiques à compléter en quelque sorte leur atomicité, une raison plausible et une explication du fait de certaines combinaisons directes.

En terminant, je fais remarquer que la chimie organique nous offre des exemples de radicaux, tantôt monoatomiques, tantôt triatomiques (allyle, glycéryle, etc.), et que l'on peut à bon droit envisager les radicaux de la chimie organique comme les représentants des éléments de la chimie minérale.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le césium et le rubidium, par M. R. BUNSEN.
Extrait d'une lettre de M. BUNSEN à M. H. KOPP (1).

MM. Bunsen et Kirchhoff espèrent avoir terminé bientôt une étude plus complète des deux métaux qu'ils ont découverts par l'examen des raies du spectre. Ces deux corps ressemblent à s'y méprendre, dans leurs combinaisons, à la potasse et ne peuvent en être distingués ni par les réactifs, ni à l'aide du chalumeau.

Il n'est possible de reconnaître leur présence qu'au moyen de l'appareil pour l'analyse spectrale, et c'est là ce qui rend cet appareil indispensable dans les recherches analytiques.

Le premier de ces deux métaux a été nommé *rubidium* (de *rubidus*, rouge foncé), pour rappeler deux raies très-remarquables que présente son spectre et qui sont situées au delà de la ligne A de Fraunhofer, c'est-à-dire dans une portion du spectre solaire qui n'est visible à l'œil qu'à l'aide de moyens extraordinaires. Ce sont les micas lépidolithes qui jusqu'ici renferment la quantité la plus considérable de ce métal; celui de Rozena, en Moravie, contient à peu près 0,002 de son poids d'oxyde de rubidium, et celui de Saxe paraît être encore plus riche. On en rencontre des traces dans toutes les sources salées; l'eau minérale de Dürkheim renferme environ 2 dix-millionièmes et les eaux-mères qui servent pour les bains, environ 4 cent-millièmes de chlorure de rubidium.

On a pu démontrer sa présence dans les eaux du Kochbrunnen à Wiesbaden, de l'Ungemachquelle à Bade, et du Soolsprudel à Soden.

Le rubidium ne paraît pas exister en quantité appréciable dans les sels de potasse du commerce.

La meilleure matière première qu'on puisse employer pour obtenir des sels de rubidium purs est le lépidolithe. Le rubidium se trouve, mélangé de petites quantités seulement du second métal nouveau, dans le précipité de chlorure double de platine et de pótassium fourni par le résidu qui renferme les alcalis de ce minéral. Le chloroplatinate de potasse est soluble dans 19 fois son poids d'eau bouillante; le chloroplatinate de rubidium a besoin, pour se dissoudre, de 158 fois

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 107. [Nouv. sér., T. XLIII.] Juillet 1861. L'importance de ce travail nous a engagé à le traduire dans toute son étendue.

Digitized by Google

son poids du même liquide. De là le moyen de séparer les deux métaux : on fait bouillir le précipité 20 fois de suite, avec une très-petite quantité d'eau, et on sépare à chaque fois l'eau par décantation. Les liqueurs deviennent de moins en moins colorées. Après les premières opérations déjà le résidu montre, dans l'appareil spectral, deux nouvelles raies bleues situées tout près de la raie bleue du calcium, raie faible que les auteurs n'ont pas indiquée dans les premières planches où ils ont figuré divers spectres. En continuant le traitement à l'eau, on voit bientôt apparaître les deux raies rouges situées au delà de A, et plusieurs autres moins caractéristiques, qui se projettent en jaune clair, en jaune-orange et en vert, sur un spectre continu. Si l'on réduit le résidu par l'hydrogène, il est facile d'en extraire, par l'eau bouillante, le chlorure de rubidium. 150 kilogrammes de lépidolithe ont fourni de la sorte 60 grammes environ de sel de rubidium déjà assez pur de potasse. Pour enlever les dernières traces de cet alcali, il suffit de précipiter de nouveau le chlorure de rubidium par le sel de platine, dans une solution chaude moyennement étendue, et de traiter de la même manière, à plusieurs reprises, le précipité réduit chaque fois par l'hydrogène.

Pour débarrasser le chlorure de rubidium des petites quantités du second métal nouveau qu'il renferme, il faut le transformer en carbonate, puis reprendre à plusieurs reprises par l'alcool, qui dissout le carbonate de césium.

Le rubidium combiné au mercure, à l'aide de la pile, forme avec ce métal un amalgame cristallin d'un blanc d'argent. Cet amalgame s'oxyde rapidement à l'air en s'échauffant, décompose l'eau à froid, et se montre positif vis-à-vis de l'amalgame de potassium, en présence de l'eau. Le rubidium se place donc encore au-dessus du potassium dans l'échelle électro-motrice. Son poids atomique est Rb = 85,36, pour H = 1, c'est-à-dire plus que double de celui du potassium.

Les combinaisons analysées jusqu'ici sont les suivantes :

$RbO,HO + Aq$. Soluble presque en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il fond dans son eau de cristallisation et laisse l'hydrate RbO,HO, qui entre bientôt lui-même en fusion, sans perdre sa molécule d'eau. Il est caustique, comme l'hydrate de potasse, se dissout dans l'eau avec un vif dégagement de chaleur et attire avec avidité l'eau et l'acide carbonique de l'air.

$RbO,CO^2 + Aq$. Cristaux indistincts, insolubles dans l'alcool, présentant une forte réaction alcaline, fusibles dans leur eau de cristallisation, et laissant d'abord RbO,CO^2, sous forme d'une poudre sablonneuse

Digitized by Google

qui fond ensuite facilement lorsqu'on élève la température. Cette poudre est déliquescente, et prend à l'air une seconde molécule d'acide carbonique. La solution aqueuse agit sur la peau comme le carbonate de potasse.

$RbO,2CO^2,HO$. Cristaux inaltérables à l'air, d'un éclat vitreux, d'une forme prismatique. Leur réaction est faiblement alcaline. Ils possèdent une saveur fraîche, sans mélange de saveur caustique, et sont facilement transformés en carbonate RbO,CO^2, par la chaleur.

RbO,AzO^5. Cristaux, non pas rhombiques comme ceux de l'azotate de potasse, mais appartenant au type hexagonal, et formant des prismes à 12 faces terminés par un pointement à 12 faces dérivé d'un dodécaèdre hexagonal obtus dont les arêtes latérales mesurent 78° 40′ et les arêtes culminantes 143° 0′. Le rapport des axes est 1 : 0,7097. Faces : b^1, M (b^1 b^1 $h^1/_2$) h^1 (1).

Se comporte comme le salpêtre sous l'influence de la chaleur. Une partie du sel se dissout à 0°, dans 5 parties d'eau; à 10°, dans 2,3 parties d'eau. Aux mêmes températures, le salpêtre exige 7,5 et 3,9 d'eau pour se dissoudre.

RbO,SO^3. Le sulfate acide de rubidium peut être fondu au rouge sombre sans perdre de son acide; au rouge vif, il se transforme en sel neutre. Les cristaux, de grande dimension, durs, d'un éclat vitreux, anhydres, inaltérables à l'air, appartiennent au type rhombique et sont isomorphes avec ceux du sulfate de potasse. Les arêtes de la forme primitive mesurent : 113°,6′ (arêtes latérales), 131°,6′ et 87°8′, ce qui donne pour le rapport des axes : $a : b : c = 0,5723 : 1 : 0,7522$. Faces : $b^1/_2$, g^3.

Soluble à 7° dans 2,4 parties d'eau, le sulfate de potasse se dissout à la même température dans 10,4 parties. Le sulfate de rubidium forme, avec le sulfate d'alumine, un alun cristallisant en octaèdres durs, vitreux, inaltérables à l'air, et avec le sulfate de cobalt, un sel double bien cristallisé isomorphe avec $KO,SO^3,CoO,SO^3,6HO$.

RbCl. Anhydre, inaltérable à l'air, cristallisant difficilement en cubes, facilement fusible, complétement volatil sur le fil de platine. Une partie du sel se dissout à 1° dans 1,3 parties d'eau et à 7° dans 1,2 parties. Le chlorure de potassium exige, dans les mêmes circonstances, 3,4 à 3,2 parties.

$RbCl,PtCl^2$. Poudre d'un jaune clair, formée de petits octaèdres réguliers, ne se distinguant du chloroplatinate de potassium que par une

(1) Ces signes se rapportent au prisme hexagonal M, dont les arêtes sont b et h.

Digitized by Google

solubilité moindre. Ces deux sels se dissolvent dans 100 parties d'eau, dans les proportions suivantes :

	Chloroplatinate de potassium.	Chloroplatinate de rubidium.
à 0°	0,74	0,184
10	0,90	0,154
20	1,12	0,141
30	1,14	0,145
40	1,76	0,166
50	2,17	0,203
60	2,64	0,258
70	3,19	0,329
80	3,79	0,417
90	4,45	0,521
100	5,18	0,634

Le second des nouveaux corps simples a reçu le nom de *césium* (de *cæsius*, bleu de ciel), parce que son spectre présente une belle ligne bleue, très-caractéristique, située tout près de Srδ. Il paraît accompagner constamment le rubidium, mais se trouve presque toujours en très-petite quantité. Les eaux salines de Dürkheim en ont fourni la plus grande proportion. 10 kilogrammes de ces eaux ne renferment pas tout à fait 2 milligrammes de chlorure de césium. L'eau de Kreuznach en contient moins encore, et la lépidolithe seulement des traces.

Pour préparer les combinaisons de césium à l'état de pureté, on s'est servi des eaux-mères provenant de l'évaporation des eaux salines de Dürkheim. MM. Bunsen et Kirchhoff ont eu à leur disposition un résidu salin ne renfermant que des sels alcalins et provenant de l'évaporation d'environ 40,000 kilogrammes de cette eau. Ce résidu leur avait été donné par M. Gundlach.

Si l'on précipite cette matière par le chlorure de platine, et si on traite le précipité comme il a été indiqué plus haut pour le rubidium, on obtient un mélange de chloroplatinate de césium et de rubidium, le premier de ces corps étant encore moins soluble que le second. Pour séparer le rubidium du césium, on transforme le précipité platinique en carbonates et on extrait le carbonate de césium par l'alcool absolu, dans lequel ce carbonate est soluble. Pour purifier le carbonate de césium des dernières traces de potassium et de rubidium qu'il peut renfermer, on décompose le sel aux 4/5 environ par l'eau de baryte, et on reprend par une très-petite quantité d'alcool absolu la masse évaporée dans une capsule d'argent.

L'hydrate d'oxyde de césium se dissout seul, et les carbonates de potasse et de rubidium restent dans le résidu. Si l'on a répété cette opération jusqu'à ce que l'analyse par les raies du spectre ne décèle plus

Digitized by Google

la présence du potassium et du rubidium, ou au moins n'en montre plus qu'une trace, on obtient finalement des produits dont le poids atomique ne varie plus.

La très-petite quantité de matière qui est restée après ces pénibles opérations n'a pas encore permis aux auteurs de réduire le *césium* pur, à l'état métallique, en quantité suffisante; cette réduction pourra se faire sans aucun doute avec facilité, en traitant le carbonate de césium par le charbon, dans un canon de fusil chauffé au rouge. L'amalgame de césium s'obtient facilement en décomposant par la pile une solution de chlorure. Cet amalgame décompose l'eau à froid et s'oxyde à l'air, en s'échauffant et en se recouvrant d'oxyde de césium déliquescent. Il est plus électro-positif que l'amalgame de potassium et même que celui de rubidium. Le césium est donc le corps simple le plus électro-positif que l'on connaisse.

On ne peut distinguer le césium ni du rubidium, ni du potassium, par sa manière d'être vis-à-vis des réactifs ou au chalumeau. Dans l'appareil pour l'analyse par les raies du spectre, par contre, il est facile d'en reconnaître encore quelques millièmes de milligramme. Le silicate d'oxyde de césium même fournit de la manière la plus évidente les raies $Cs\alpha$ et $Cs\beta$. Le poids atomique du césium est très-remarquable; c'est le plus grand parmi ceux de tous les corps simples, l'or et l'iode exceptés $Cs = 127,4 (H = 1)$.

Les principales combinaisons qui ont été analysées sont les suivantes :

$CsO,HO + Aq$. Masse indistinctement cristalline, déliquescente, très-caustique, retenant au rouge une molécule d'eau, attaquant le platine, volatile lorsqu'on la chauffe à la flamme du chalumeau sur un fil de platine, et facilement soluble dans l'alcool.

$CsO,CO^2 + Aq$. Cristaux indistincts, formant, lorsqu'on les chauffe, une poudre sablonneuse anhydre, soluble à 19° dans 9,1 parties d'alcool absolu et à 78°4 dans 5 parties du même véhicule. Très-caustique, déliquescent, et se transformant peu à peu en bicarbonate. A chaud, l'eau le dissout à peu près en toute proportion.

$CsO,2CO^2,HO$. Cristaux prismatiques assez nets, mais non mesurables, inaltérables à l'air, vitreux, ne possédant qu'une faible réaction alcaline et se transformant facilement au rouge en carbonate CsO,CO^2.

CsO,AzO^5. Anhydre, isomorphe avec l'azotate d'oxyde de rubidium et non avec celui de potasse. Rapport des axes 1 : 0,7135. Faces : $b^1,M,(b^1b^1h^1/_2),h^1,P,b^4/_3$.

D'une saveur fraîche, salée. Soluble dans 10 fois son poids d'eau.

CsO,SO^3. Anhydre, en cristaux indistincts, durs, non mesurables, groupés en faisceaux, inaltérables à l'air. Une partie du sel se dissout

Digitized by Google

à — 2° dans 0,63 d'eau; le sulfate en exige, dans les mêmes circonstances, 12,5 parties. Ce sel forme, avec les sulfates de magnésie, de cobalt, etc., des sels doubles appartenant au type $KO,SO^3 + MgO,SO^3 + 6HO$, et qui sont isomorphes avec les sels de potasse et d'ammoniaque correspondants.

$CsO,SO^3 + CoO,SO^3 + 6HO$ présente les faces : $P,M,b^1/_2,e^1,a^1/_2,h^3$.

CsO,SO^3 forme avec le sulfate d'alumine un alun vitreux cristallisant en octaèdres.

CsCl. Cristallise en cubes et se distingue des chlorures de potassium et de rubidium en ce qu'il est déliquescent comme le chlorure de lithium. Fond au rouge sombre, est un peu volatil et devient facilement alcalin à l'air. Le chlorure de césium renferme 22,3 de chlore ; le chlorure de rubidium en renferme 29,7, et le chlorure de potassium 47,5.

$CsCl,PtCl^2$. Poudre cristalline d'un jaune clair, formée d'octaèdres réguliers transparents, microscopiques. C'est le moins soluble des trois chloroplatinates de potassium, de rubidium et de césium, ainsi qu'on peut le voir en comparant avec le tableau de solubilité des deux premiers, le tableau suivant, qui donne les quantités de chloroplatinate de césium dissoutes dans 100 parties d'eau à diverses températures :

	$CsCl,PtCl^2$.
à 0°	0,024
10	0,050
20	0,079
30	0,110
40	0,142
50	0,177
60	0,213
70	0,251
80	0,291
90	0,332
100	0,377

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Analyse de l'eau de la source Bronislaw, à Fruskawice en Gallicie, par M. R. GUENSBERG (1).

Cette eau, lorsqu'elle vient d'être puisée, est incolore et limpide, et possède une faible odeur, une saveur très-salée et désagréable. Den-

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIII, p. 197. Janvier 1861.

Digitized by Google

sité = 1,00986 à 17°. Lorsqu'on l'abandonne pendant quelques minutes, même dans un flacon rempli et bouché, elle devient trouble, prend une coloration noirâtre et laisse déposer, au bout de 48 heures, un précipité brun-rouge foncé. L'auteur explique la nuance foncée du précipité en admettant que l'eau contient des traces d'acide tannique, qui se combine avec le peroxyde de fer à mesure que le protoxyde contenu dans l'eau s'oxyde à l'air. 1,000 grammes de cette eau contiennent :

A. — *Principes fixes.*

Carbonate de chaux	0,4145	grammes.
Sulfate de chaux	1,5044	—
Sulfate de potasse	0,6540	—
Sulfate de soude	1,2090	—
Phosphate de soude	0,0018	—
Azotate de soude	0,0022	—
Chlorure de sodium	7,9143	—
Carbonate de magnésie	0,0264	—
Chlorure de magnésium	0,5800	—
Chlorure de lithium	0,0036	—
Carbonate de protoxyde de fer	0,0060	—
Carbonate de protoxyde de manganèse	0,0021	—
Carbonate de strontiane	0,0006	—
Phosphate d'alumine	0,0012	—
Silice	0,0093	—
Substance organique résineuse	0,0009	—
Silicate en suspension	0,0016	—
Substance organique en suspension	0,0011	—
Résidu fixe total =	12,3330	
Bromure de magnésium	traces.	
Fluorure de calcium	—	

B. — *Principes volatils.*

Acide carbonique combiné aux carbonates pour former des bicarbonates	0,3991	grammes.
Acide carbonique libre	0,2318	—
Carbonate d'ammoniaque	traces?	

Analyse d'un minéral trouvé à Thèbes et ressemblant à l'hydrophane, par **M. G. TSCHERMAK** (1).

Ce minéral a été trouvé par M. Unger dans les fosses d'écume près de Thèbes, en Grèce. Il est blanc, happe à la langue et devient diaphane lorsqu'on le plonge dans l'eau. A l'état de poudre il est à peine attaqué

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIII, p. 381. Mars 1861.

Digitized by Google

par les acides, mais il se dissout en grande partie dans de la lessive de potasse, lorsqu'on le met en digestion avec ce réactif.

Dureté = 5. Poids spécifique = 2°11 à 0°. L'analyse a fourni les résultats suivants :

Silice	85,8
Eau	9,4
Magnésie	4,9
	100,1

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur les radicaux organo-métalliques, par **M. A. CAHOURS.**

[2e Mémoire.]

Dans un premier mémoire dont nous avons présenté un extrait, l'auteur s'était attaché à fixer la constitution des combinaisons éthylées et méthylées de l'étain (1). Dans ce deuxième mémoire, M. Cahours étudie quelques nouveaux produits appartenant à la série du stannéthyle et du sesquistannéthyle et différents composés résultant de l'union de divers éléments minéraux avec les radicaux alcooliques.

SÉRIE DU STANNÉTHYLE.

Iodocyanure de stannéthyle. On l'obtient en chauffant en vase clos, au bain d'eau salée, des équivalents égaux d'iodure de stannéthyle et de cyanure d'argent, délayés dans l'alcool. On obtient, par évaporation de la liqueur alcoolique, des cristaux dont la composition est représentée par la formule :

$$Sn^2(C^4H^5)^2I,Cy,$$

formule qui rentre dans le type Sn^2X^4.

Cyanate de stannéthyle. L'iodure de stannéthyle en dissolution alcoolique réagit sur le cyanate d'argent; il se forme de l'iodure d'argent et il reste en dissolution du cyanate de stannéthyle qu'on peut faire cristalliser.

Sulfocyanure de stannéthyle $Sn^2(C^4H^5)^2(C^2AzS^2)^2$. Il s'obtient par la ré-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXII, p. 257 (juillet 1861). — Voir le premier mémoire, *Répertoire de Chimie pure*, T. II, page 167 (1860). — Voir aussi, en ce qui concerne le principe de la saturation, le mémoire de M. Frankland sur les *corps organo-métalliques*, Répertoire, T. II, page 398, ainsi que les mémoires antérieurs du même auteur, notamment les formules par lesquelles il a exprimé la composition des composés du stannéthyle (*Répert.*, T. I, p. 416).

Digitized by Google

action de l'iodure de stannéthyle, en dissolution alcoolique, sur le sulfocyanure d'argent. La réaction a lieu en opérant à chaud dans des tubes scellés à la lampe. Le composé dont il s'agit est cristallisé, soluble dans l'alcool et l'éther; ces solutions colorent les persels de fer en rouge de sang.

SÉRIE DU SESQUISTANNÉTHYLE.

Cyanure de sesquistannéthyle. Prismes blancs, satinés, flexibles, solubles dans l'alcool. On l'obtient en faisant réagir l'iodure de sesquistannéthyle sur le cyanure d'argent en excès, ces deux corps étant employés secs.

La formule de ces cristaux est : $Sn^2(C^4H^5)^3,C^2Az$.

Cyanate de sesquistannéthyle. S'obtient par la réaction de l'iodure de sesquistannéthyle sur le cyanate d'argent sec; mais, préparé ainsi, il serait difficile à purifier; on réussit mieux en faisant réagir à chaud, et sous pression, en présence de l'alcool, les deux corps précédents. Formule :

$$Sn^2(C^4H^5)^3O,C^2AzO.$$

Traité par l'ammoniaque, ce composé se comporte à la manière des éthers cyaniques, c'est-à-dire qu'il donne lieu à une véritable urée

$$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)'' \\ H^3 \\ Sn^2(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}Az^2.$$

L'aniline donne des résultats semblables; il en serait de même sans doute des diverses ammoniaques composées.

L'urée, dont la formule précède, forme avec les acides des combinaisons définies et généralement bien cristallisées. Telle est, par exemple, la combinaison avec l'acide oxalique obtenue par évaporation d sa dissolution alcoolique.

Sulfocyanure de sesquistannéthyle $Sn^2(C^4H^5)^3,C^2AzS^2$. Cristallisable, soluble dans l'alcool et l'éther; s'obtient par la réaction du sulfocyanure d'argent, en excès, sur l'iodure de sesquistannéthyle dissous dans l'alcool absolu, en chauffant en vases clos.

Sulfure de sesquistannéthyle. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'oxyde de sesquistannéthyle dans l'alcool absolu jusqu'à refus, le gaz est absorbé et il se forme un composé soluble dans l'alcool et cristallisable en aiguilles; sa formule, comparable à celle de l'hydrate d'oxyde de sesquistannéthyle, est :

$$C^{12}H^{16}Sn^2S^2 = Sn^2(C^4H^5)^3S,HS.$$

En faisant réagir, en proportions équivalentes, la dissolution de cette

Digitized by Google

substance sur une dissolution alcoolique d'oxyde de sesquistannéthyle, il se sépare par l'évaporation une huile pesante renfermant moitié moins de soufre que la matière précédente. Cette huile correspond à l'oxyde de sesquistannéthyle anhydre et doit être représentée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}Sn^2(C^4H^5)^3\\Sn^2(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}S^2,$$

le groupement $Sn^2(C^4H^5)^3$ correspondant à 1 molécule d'hydrogène.

Action du sulfure de carbone sur l'oxyde de sesquistannéthyle. On n'a pas obtenu de résultats satisfaisants en faisant réagir l'oxyde de sesquistannéthyle en dissolution alcoolique sur le sulfure de carbone; on n'a pu réaliser la formation de xanthates.

Composés résultant de l'action de l'iodure de sesquistannéthyle sur l'ammoniaque normale et les ammoniaques composées.

De même que l'iodure d'étain Sn^2I^4 absorbe le gaz ammoniac en formant des composés définis, de même aussi les iodures de stannéthyle et de sesquistannéthyle possèdent la faculté de s'unir à l'ammoniaque en donnant des composés définis analogues aux précédents.

Iodure ammoniacal de sesquistannéthyle. Soluble dans l'alcool et cristallisable. Sa formule est : $Sn^2(C^4H^5)^3I,2AzH^3$. Chauffé avec de la potasse solide, il dégage d'abord de l'ammoniaque, puis de l'oxyde de sesquistannéthyle.

Iodure ammoniacal de sesquistanméthyle $Sn^2(C^2H^3)^3I,2AzH^3$. Ce corps peut s'obtenir sous forme de beaux cristaux possédant des propriétés analogues à celles du composé précédent.

L'éthyliaque et ses homologues fournissent, au contact de l'iodure de sesquistannéthyle, des composés comparables à ceux que fournit l'ammoniaque.

Composé cristallisé avec l'amyliaque $Sn^2(C^4H^5)^3I, 2(C^{10}H^{13}Az)$.

Composé cristallisé avec l'aniline $Sn^2(C^4H^5)^3I, 2(C^{12}H^7Az)$.

L'iodure de sesquistanméthyle donne avec l'aniline un composé cristallin *correspondant* à la dernière formule.

Les deux iodures $Sn^2E^2I^2$
Sn^2E^3I

pouvant échanger leur iode contre de l'oxygène, du chlore, du cyanogène, etc., devaient pouvoir échanger cet élément contre des quantités équivalentes de radicaux alcooliques, et par suite engendrer une série nombreuse de combinaisons au maximum de saturation, correspondant au distannéthyle. Cette vue a été vérifiée par l'expérience.

Digitized by Google

La réaction du zinc-éthyle sur l'iodure de distannéthyle $Sn^2E^2I^2$ = 4 vol. de vapeur, fournit du distannéthyle Sn^2E^4 = 4 vol. de vapeur, ainsi que l'ont constaté MM. Buckton et Frankland. De même, le zinc-méthyle et l'iodure de distanméthyle fournissent par leur réaction le distanméthyle Sn^2Me^4.

Ces résultats ont conduit M. Cahours à tenter la formation du *triméthyléthylstannéthyle* et du *triéthylméthylstannéthyle*. Il a parfaitement réussi.

On obtient Sn^2E^3Me = 4 vol. de vapeur,
Sn^2Me^3E = 4 vol. de vapeur.

Le premier composé s'obtient par la réaction de l'iodure de sesquistannéthyle sur le zinc-méthyle ; le deuxième par l'action de l'iodure de sesquistanméthyle sur le zinc-éthyle.

Le *triméthyléthylstannéthyle* est un liquide incolore, d'une densité de 1,243, bouillant entre 125 et 128° ; l'iode le décompose en fournissant de l'iodure d'éthyle et de l'iodure de sesquistanméthyle.

Le *triéthylméthylstannéthyle* est un liquide incolore, bouillant à 163°, d'une odeur faiblement éthérée.

Action des hydracides et du bichlorure d'étain sur les éthylures et méthylures d'étain.

L'acide chlorhydrique en dissolution fumante, chauffé sous pression avec le distannéthyle, donne naissance à du chlorure de sesquistannéthyle avec dégagement de gaz. En prolongeant l'action sous pression, on obtient une substance cristallisée qui n'est autre que le chlorure de stannéthyle.

On peut également repasser du distannéthyle au sesquistannéthyle et au stannéthyle en faisant agir le bichlorure d'étain sur le distannéthyle ; il suffit pour cela d'employer des proportions différentes des corps en réaction, d'après les équations suivantes :

$$Sn(C^4H^5)^2 + SnCl^2 = Sn^2(C^4H^5)^2Cl^2,$$
$$3(Sn(C^4H^5)^2) + SnCl^2 = 2(Sn^2(C^4H^5)^3Cl).$$

En résumé, l'étain forme une série de combinaisons qu'il faut apporter au type

Sn^2X^4 = 4 vol. de vapeur,

qui représente le maximum de saturation auquel le métal puisse parvenir. Tant que cette limite ne sera pas atteinte, le terme que l'on considère pourra jouer le rôle de radical, pourvu qu'il présente une stabi-

Digitized by Google

lité suffisante. Voici le tableau des combinaisons principales de l'étain qui se rapportent au groupement limite

$$Sn^2X^4.$$

Sn^2O^4	acide stannique.
Sn^2S^4	persulfure d'étain (or mussif).
$Sn^2O^2Cl^2$	oxychlorure.
Sn^2Cl^4	= 4 vol. perchlorure (liqueur fumante de Libavius).
Sn^2Br^4	= 4 vol. perbromure.
Sn^2I^4	periodure.
Sn^2E^4	= 4 vol. peréthylure d'étain.
Sn^2Me^4	= 4 vol. perméthylure d'étain.
$Sn^2Me^2E^2$	= 4 vol. diméthyldiéthylure d'étain.
Sn^2Me^3E	= 4 vol. triméthyléthylure d'étain.
Sn^2MeE^3	= 4 vol. triéthylméthylure d'étain.
Sn^2Me^3Cl	= 4 vol. chlorure de triméthylure d'étain.
Sn^2Me^3I	= 4 vol. iodure de triméthylure d'étain.
Sn^2E^3Cl	= 4 vol. chlorure de triéthylure d'étain.
Sn^2E^3I	= 4 vol. iodure de triéthylure d'étain.
$Sn^2Me^2I^2$	= 4 vol. diiodure de diméthylure d'étain.
$Sn^2E^2I^2$	= 4 vol. diiodure de diéthylure d'étain.
Sn^2E^2CyI	iodo-cyanure de stannéthyle.
Sn^2E^3O,HO	= 4 vol. oxyde de sesquistannéthyle hydraté.
$Sn^4E^6O^2$	= 4 vol. oxyde de sesquistannéthyle anhydre.
Sn^2Me^3O,HO	= 4 vol. oxyde de sesquistanméthyle hydraté.
$Sn^4Me^6O^2$	= 4 vol. oxyde de sesquistanméthyle anhydre.
Sn^2E^3,S,HS	sulfhydrate de sulfure de sesquistannéthyle.
$Sn^4E^6S^2$	sulfure de sesquistannéthyle (1).

L'auteur n'a pu reproduire les composés décrits par M. Löwig dans son travail sur les stannéthyles, et qui présenteraient une constitution complétement anormale.

Action du titane sur les iodures des radicaux alcooliques.

L'analogie entre certains composés de l'étain et ceux du titane a conduit l'auteur à faire réagir le titane pur, en poudre fine, sur les iodures d'éthyle et de méthyle, à chaud et sous pression. On n'a pu, dans ces circonstances, unir le titane aux radicaux alcooliques.

En faisant réagir le chlorure de titane sur le zinc-éthyle, on n'a rien obtenu de net, bien qu'il y ait action très-vive. En agissant au contact de l'éther refroidi, on observe la formation de la combinaison cristalline signalée par M. Kuhlmann, mais on n'a pu déterminer la forma-

(1) On voit que la plus petite quantité d'étain qui existe dans ces combinaisons est représentée par $Sn^2 = 118$. Il convient donc de choisir ce nombre pour le poids atomique de l'étain Sn, et d'envisager ce corps comme un élément tétratomique. Dans un mémoire tout récent (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 190. Août 1861), M. Kekulé a fait voir que l'atomicité de l'étain permet de se rendre compte de l'existence des stannéthyles compliqués décrits par M. Lowig, existence que divers chimistes ont mise en doute. (*Répert.*, T. III, p. 62.)
A. W.

Digitized by Google

tion d'un éthylure de titane. Ces résultats n'ont, en définitive, rien qui doive surprendre ; car si, à certains égards, le titane se rapproche de l'étain, d'autre part il se rapproche beaucoup du silicium, et il conviendrait même, comme l'auteur l'avait proposé il y a douze ans, de représenter par des formules analogues l'acide silicique et l'acide titanique, ainsi que le chlorure de silicium et le chlorure de titane, rapprochement qui a trouvé depuis des partisans.

Or l'étude des combinaisons de l'étain ayant conduit l'auteur à doubler les formules qui servaient à les représenter autrefois, il conviendrait peut-être de doubler également les formules des composés titaniques. On aurait ainsi :

Ti^2O^4 acide titanique.
Ti^2Cl^4 = 4 vol. chlorure de titane.
Si^2O^4 acide silicique.
Si^2Cl^4 = 4 vol. chlorure de silicium.

Éthylures et méthylures de plomb.

Le plombo-diéthyle $Pb(C^4H^5)^2$ peut s'obtenir soit en faisant réagir l'éther iodhydrique sur des alliages de plomb et de sodium riches en métal alcalin (procédé de M. Löwig), soit par la méthode plus simple de MM. Franckland et Buckton, qui consiste à faire réagir le chlorure de plomb sur le zinc-éthyle, méthode qui fournit un composé d'une pureté parfaite. Dans cette réaction, il ne se forme pas de monoéthylure de plomb ; il y a séparation de la moitié du plomb et formation d'un composé correspondant à l'acide plombique PbO^2.

$$2PbCl + 2[Zn(C^4H^5)] = Pb + Pb(C^4H^5)^2 + 2ZnCl.$$

Le plombo-diéthyle, présentant la limite de saturation des composés plombiques, ne peut pas plus jouer le rôle de radical que le distannéthyle, mais il peut, en échangeant la moitié de son éthyle contre divers corps simples, constituer des corps du même type.

Avec l'iode on obtient :

$$Pb^2(C^4H^5)^3I,$$

ce qui conduit à doubler la formule précédente du plombo-diéthyle. On a ainsi un corps d'une constitution analogue à celle du distannéthyle.

La réaction de l'acide chlorhydrique sur le plombo-diéthyle est tout à fait comparable à celle de ce même acide sur le distannéthyle. On obtient le composé cristallin

$$Pb^2(C^4H^5)^3Cl,$$

et il se dégage un gaz inflammable.

Ce chlorure, distillé sur la potasse solide, fournit, ainsi que l'ont

Digitized by Google

démontré MM. Franckland et Buckton, un oxyde basique cristallisable, soluble dans l'alcool, dont la formule est

$$Pb^2(C^4H^5)^3O,HO$$

analogue à l'hydrate d'oxyde de sesquistannéthyle.

Plombo-diméthyle.

M. Cahours a obtenu ce composé en substituant le zinc-méthyle au zinc-éthyle dans la réaction de MM. Franckland et Buckton.

Le plombo-diméthyle est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur forte, bouillant vers 160°; il s'altère à une température un peu supérieure, ce qui n'a pas permis de déterminer sa densité de vapeur. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il ne s'unit pas directement aux corps simples, tels que le chlore, etc., mais il se dédouble à la manière du plombo-diéthyle en formant des composés dans lesquels une portion de l'élément réagissant remplace une quantité proportionnelle de méthyle. On obtient ainsi un corps du même type que le plombo-diéthyle. On observe des résultats semblables en présence des hydracides et même de l'acide sulfurique; il se dégage de l'hydrure de méthyle (C^2H^4), et il se forme un chlorure, bromure..... ou sulfate, qui cristallisent. Les composés suivants ont été analysés :

$Pb^2(C^2H^3)^4$ plombodiméthyle,
$Pb^2(C^2H^3)^3Cl$ chlorure de sesquiplombométhyle,
$Pb^2(C^2H^3)^3Br$ bromure de sesquiplombométhyle,
$Pb^2(C^2H^3)^3I$ iodure de sesquiplombométhyle.

Il est présumable que les formules

$$PbMe^2$$
$$PbE^2$$

ne représenteraient que 2 volumes de vapeur, ce qui justifierait pleinement les formules précédentes; mais cette vue n'a pu être confirmée par l'expérience, à raison de l'altération facile de ces composés à une température peu supérieure à celle de leur point d'ébullition.

Action du tungstène sur les iodures des radicaux alcooliques.

Cette étude a été faite par M. Riche, qui a obtenu un composé auquel il a attribué la formule

$$W(C^2H^3)^3I.$$

La limite de saturation des composés tungstiques étant représentée par WX^3, la composition précédente présentait une anomalie. M. Cahours a reproduit la combinaison obtenue par M. Riche, et en répé-

Digitized by Google

tant le dosage de l'iode, il a été conduit à lui assigner la formule

$$W(C^2H^3)^2I,$$

qui rentre dans la loi de saturation signalée par l'auteur dans ses précédentes recherches.

Combinaison de l'arsenic avec les radicaux alcooliques.

Lorsqu'on compare entre elles les combinaisons éthylées et méthylées de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, les analogies chimiques les plus frappantes ressortent de cette comparaison. Ces analogies sont bien moins évidentes, pour l'azote et le phosphore particulièrement, lorsqu'on envisage les combinaisons de ces métalloïdes avec les éléments minéraux.

On sait que le méthyle, l'éthyle et les radicaux homologues sont susceptibles de former avec l'azote un nombre considérable de composés qui se rapportent aux deux groupements AzX^3 — AzX^5. Les radicaux composés, admis dans la constitution de ces composés, remplissent une fonction chimique analogue à celle de l'hydrogène.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine forment également, avec les radicaux alcooliques, des combinaisons définies rentrant dans les groupements précédents; mais, tandis que pour les composés azotés du type AzX^3 une ou plusieurs molécules d'hydrogène de l'ammoniaque peuvent être remplacées par une ou plusieurs molécules de radicaux, on ne connaît, pour les composés du type

$$AsX^3 — PhX^3 — SbX^3,$$

qu'un cas de substitution, savoir : l'échange de trois molécules d'hydrogène contre trois molécules de radical alcoolique.

L'auteur fait remarquer que les composés AzH^3 — PhH^3 — SbH^3 ne présentent pour ainsi dire qu'une simple analogie de constitution.

Les composés renfermant un radical alcoolique introduit par substitution, tels que

$$AzMe^3 — PhMe^3 — AsMe^3 — SbMe^3,$$

présentent au contraire des analogies de propriétés chimiques beaucoup plus manifestes, mais encore éloignées cependant quand on considère les deux termes extrêmes.

Mais si l'on fait réagir ces différents composés sur l'iodure de méthyle, on obtient 4 produits qui, cette fois, présentent, outre l'analogie de constitution, les plus frappantes analogies de propriétés chimiques. Ces 4 nouveaux composés fournissent, au contact de l'oxyde

Digitized by Google

d'argent, des bases alcalines tout à fait semblables entre elles et rappelant, par leur causticité, la potasse et la soude elles-mêmes.

La formation de ces composés justifie mieux que toute autre considération le groupement de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et d l'antimoine, dans une même famille chimique.

Dans un travail qui lui est commun avec M. Hofmann, M. Cahours a déjà fait connaître les composés triéthylés et triméthylés du phosphore, du type PhH^3, composés qui offrent les plus grands rapports avec la triéthylammine et la triméthylammine. Les travaux ultérieurs de M. Hofmann ont encore complété ces analogies par la découverte des urées phosphorées et des alcalis phosphorés polyatomiques.

M. Cahours a entrepris une étude analogue pour la série de l'arsenic, à l'effet de combler les lacunes que cette série présentait encore.

La constitution véritable du cacodyle, dont le rôle comme radical a été établi par le mémorable travail de M. Bunsen, ne peut aujourd'hui être douteuse. Les recherches de M. Paul Thenard sur les bases phosphorées dérivées de l'action du chlorure de méthyle sur le phosphure de calcium, la production du cacodyle signalée par MM. Cahours et Riche en faisant réagir l'iodure de méthyle sur un arséniure alcalin, établissent clairement que le cacodyle de M. Bunsen doit être envisagé comme un diméthylure d'arsenic $As(C^2H^3)^2$.

La production de ce corps dans l'expérience de MM. Cahours et Riche étant accompagnée de celle de l'iodure d'arsenméthylium, dont la proportion augmente avec celle de l'iodure de méthyle, il devenait probable que le composé d'arsenméthylium résultait de l'action ultérieure de l'iodure de méthyle, soit sur le cacodyle, soit sur le triméthylure d'arsenic $As(C^2H^3)^3$ qui se forme en même temps. C'est ce qui a été complétement confirmé en faisant réagir l'iodure de méthyle sur l'arsentriméthyle pur; on obtient une masse cristalline qui est l'iodure d'arsenméthylium $As(C^2H^3)^4I$.

D'autre part, ce dernier composé s'obtient également lorsqu'on fait réagir un mélange à parties égales de cacodyle et d'iodure de méthyle; il se forme en même temps de l'iodure de cacodyle

$$2\left\{As(C^2H^3)^2\right\} + 2C^2H^3I = As(C^2H^3)^2I + As(C^2H^3)^4I.$$

Ainsi l'action de l'iodure de méthyle et d'un arséniure alcalin fournit des composés appartenant aux 3 groupements suivants :

$$AsX^2$$
$$AsX^3$$
$$AsX^5$$

Le dernier, représentant la saturation, est le plus abondant de la réaction.

Digitized by Google

Action de l'arsenic libre et des arséniures métalliques sur les iodures des radicaux alcooliques.

En chauffant à 175° sous pression de l'arsenic en poudre avec 2 fois son poids d'iodure de méthyle, on obtient une masse cristalline soluble dans l'alcool qui, purifiée, présente une composition correspondant à la formule brute :

$$C^8H^{12}As^2I^4.$$

Cette matière se dédouble sous l'influence d'une lessive chaude de potasse caustique en iodure d'arsenic et en iodure d'arsenméthylium (ce dernier a été analysé) ; il faut donc représenter cette substance par la formule suivante :

$$AsI^3,\ As(C^2H^3)^4I.$$

Cet iodure double, distillé sur des fragments d'hydrate de potasse, se dédouble et dégage une grande quantité d'arsentriméthyle.

L'arséniure de zinc est attaqué à chaud et sous pression par l'iodure de méthyle ; la masse provenant de la réaction, traitée par l'alcool, donne des cristaux que la potasse dédouble en iodure de potassium, zincate de potasse et iodure d'arsenméthylium.

Distillé sur l'hydrate de potasse solide, ce produit fournit de l'arsentriméthyle.

La matière cristallisée a pour formule :

$$C^8H^{12}AsZnI^2 = ZnI,\ As(C^2H^3)^4I.$$

L'action de l'arséniure de cadmium sur l'iodure de méthyle fournit un composé cristallisé qui a pour formule :

$$CdI,\ As(C^2H^3)^4I.$$

L'arsenic et l'iodure d'éthyle réagissent pour donner un composé :

$$AsI^3,\ As(C^4H^5)^4I,$$

possédant des propriétés semblables à celles du composé méthylique correspondant.

L'action de l'iodure d'éthyle sur les arséniures de zinc ou de cadmium est analogue à celle de l'iodure de méthyle sur ces mêmes arséniures ; on obtient des composés correspondants.

Ainsi l'on voit que l'action d'un iodure à radical alcoolique, agissant en excès sur l'arsenic libre ou sur les arséniures métalliques, tend à produire une combinaison du groupement AsX^5.

Lorsqu'on opère avec un arséniure alcalin, les iodures d'arsenéthylium ou méthylium se séparent à l'état libre ; lorsqu'on opère au con-

Digitized by Google

traire avec l'arsenic libre ou un arséniure métallique, on obtient des iodures doubles dans lesquels l'iodure d'arsenic joue le rôle d'élément électro-négatif. Dans cette dernière réaction, on n'obtient jamais de corps du groupement AsX^3, tandis que les arséniures alcalins fournissent des triéthylures et même des diéthylures d'arsenic, corps qui, n'ayant pas atteint le terme de saturation, peuvent simuler le rôle de radicaux en fixant l'oxygène, le chlore, etc.

La combinaison $AsMe^5$, présentant une grande instabilité comme on le verra plus loin, ne peut être obtenue dans cette réaction.

Le corps cristallisé AsX^4I résulte de l'action ultérieure de l'iodure à radical alcoolique sur les groupements

$$AsX^2 \quad \text{ou} \quad AsX^3.$$

Les réactions dont nous avons parlé permettent d'obtenir facilement et à l'état de pureté la triméthylarsine et la triéthylarsine, que M. Cahours a soumises à une étude approfondie.

Les combinaisons sulfurées obtenues par M. Cahours sont les mêmes que celles qui ont été déjà signalées par M. Landolt. Les plus remarquables sont les sulfures $As(C^2H^3)^3S^2$ et $As(C^4H^5)^3S^2$.

L'auteur a abandonné l'étude des composés résultant de l'action de la triméthylarsine sur le bromure d'éthylène, M. Hofmann ayant publié ses résultats sur le même sujet.

On sait que MM. Hofmann et Cahours ont fait voir que la triméthylphosphine ou son homologue, exposée à l'air, fixe 2 molécules d'oxygène et fournit une substance cristallisée $Ph(C^2H^3)^3O^2$ qui rentre dans le groupement PhX^5.

La triméthylarsine et son homologue éprouvent une action semblable de la part de l'oxygène.

Les composés cristallisés obtenus sont représentés par les formules :

$$As(C^2H^3)^3O^2$$
$$As(C^4H^5)^3O^2.$$

Ces corps, traités par l'acide chlorhydrique sans excès, donnent des substances liquides qui sont des oxychlorures dont les formules probables seraient :

$$Ph(C^2H^3)^3ClO$$
$$Ph(C^4H^5)^3ClO.$$

Action des chlorures, bromures, iodures éthyliques et méthyliques sur le cacodyle.

Le cacodyle C^4H^6As pouvant être envisagé comme du diméthylure d'arsenic $(C^2H^3)^2As$, correspondant à un hydrure d'arsenic AsH^2 encore

Digitized by Google

inconnu et équivalent au phosphure d'hydrogène liquide PhH^2, on conçoit que la limite de saturation n'étant pas atteinte pour le premier composé, celui-ci puisse fixer de nouvelles molécules, soit de corps simples, soit de radicaux alcooliques, jusqu'à formation d'un composé du type AsX^5.

C'est ce qui arrive en effet. Ainsi M. Bäyer a constaté que le cacodyle peut absorber des quantités croissantes de chlore jusqu'à formation du composé

$$As(C^2H^3)^2Cl^3.$$

M. Cahours a constaté que le brome et l'iode agissent d'une manière semblable. Mais ce groupement étant peu stable, tend à se dédoubler sous l'influence de la chaleur en

$$C^2H^3Cl + As(C^2H^3)Cl^2,$$

en faisant retour au groupement plus stable du type AsX^3.

L'arsentriméthyle $As(C^2H^3)^3$, s'unissant directement à l'iodure de méthyle pour donner l'iodure d'arsenméthylium $As(C^2H^3)^4I$ du type AsX^5, on a pensé que l'action de l'iodure de méthyle sur le cacodyle ou diarsenméthyle donnerait aussi de l'iodure d'arsenméthylium en même temps qu'un produit complémentaire. C'est ce que démontre l'expérience; on obtient, en effet, de l'iodure d'arsenéthylium et en même temps de l'iodure de cacodyle.

Le bromure et l'iodure de méthyle agissent d'une manière analogue. M. Cahours a analysé les produits dérivés de cette réaction.

Celle-ci s'explique facilement au moyen de l'équation suivante :

$$2[As(C^2H^3)^2] + 2C^2H^3Br = As(C^2H^3)^2Br + As(C^2H^3)^4Br.$$

L'iodure de méthyle réagit sur le cacodyle en vertu d'une équation semblable, ainsi que l'a démontré l'analyse des produits obtenus.

Les chlorure, bromure et iodure éthyliques réagissent aussi sur le cacodyle.

On obtient les chlorure, bromure, iodure d'arsenéthyl-méthylium, corps cristallisés dont les formules sont respectivement :

$$C^{12}H^{16}AsCl = As[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2]Cl$$
$$C^{12}H^{16}AsBr = As[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2]Br$$
$$C^{12}H^{16}AsI = As[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2]I.$$

Le chlorure d'arsenéthylméthylium, en dissolution, donne avec le bichlorure de platine un précipité d'un jaune rougeâtre qui se dissout à chaud dans l'alcool aqueux et cristallise par le refroidissement en ai-

Digitized by Google

guilles d'un rouge orangé. La composition de ces cristaux est représentée par la formule

$$C^{12}H^{16}AsPtCl^3 = As[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2]Cl, PtCl^2.$$

Le chlorure d'arsenéthylméthylium s'unit également au bichlorure de mercure et au sesquichlorure d'or en formant des composés cristallisés.

Le sulfure d'éthyle agit sur le cacodyle de la même manière que le chlorure d'éthyle ; il se forme des composés correspondants.

Lorsqu'on traite l'iodure d'arsendiméthyldiéthylium par divers sels d'argent en dissolution aqueuse ou alcoolique, tout l'iode se précipite à l'état d'iodure d'argent, et la liqueur retient en dissolution un sel d'oxyde d'arsendiméthyldiéthylium qu'on peut obtenir cristallisé par évaporation dans le vide.

L'auteur a analysé les sulfate, azotate et acétate d'arsendiéthyldiméthylium.

Le sulfate cristallise en octaèdres ; il est isomorphe avec les sulfates d'arsenméthylium et d'arsenéthylium. Les cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. La formule de ce sel est

$$As[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2]O,SO^3.$$

L'azotate présente des cristaux grenus déliquescents qui, chauffés à l'étuve, présentent la composition

$$As[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2]O, AzO^5.$$

L'iodure d'amyle et le bromure d'amyle donnent respectivement, par leur réaction sur le cacodyle, des corps cristallisés qui ont pour composition :

$$As[(C^2H^3)^2(C^{10}H^{11})^2]I$$
$$As[(C^2H^3)^2(C^{10}H^{11})^2]Br.$$

Les composés précédents, en réagissant sur l'oxyde d'argent, donnent respectivement de l'iodure et du bromure d'argent; il reste en dissolution une base qui se dépose dans le vide à l'état cristallisé. Ces cristaux déliquescents ont pour formule

$$As[(C^2H^3)^2(C^{10}H^{11})^2]O,HO.$$

Le propylène iodé en contact avec le cacodyle donne des résultats analogues; on obtient un corps cristallisé dont la constitution peut être représentée par la formule :

$$As[(C^2H^3)^2(C^6H^5)^2]I.$$

Digitized by Google

Cet iodure, traité par l'oxyde d'argent, peut donner naissance à une base caustique, déliquescente, analogue aux précédentes, et dont la formule est :

$$As[(C^2H^3)^2(C^6H^5)^2]O,HO.$$

En définitive, on voit que l'action de l'iodure de méthyle et de ses homologues sur le cacodyle ou diméthylure d'arsenic, est analogue à celle qui résulte du contact de ces corps, soit avec l'arsenic libre, soit avec les diverses arséniures métalliques. Il y a production d'un corps du type AsX^5.

La série des corps cristallisés qui se produisent est comprise dans la formule générale $As(Me^2R^2)I$.

Traités par l'oxyde d'argent, ces corps donnent naissance à des bases très-solubles et très-caustiques, dont la formule générale est :

$$As(Me^2R^2)O,HO,$$

susceptibles de former des sels bien définis ressemblant à ceux de potasse ou de soude.

L'analogie des composés $AsMe^4I$, AsE^4I, $AsMe^2E^2I$, avec les iodures alcalins, la formation des periodures de méthylammonium et d'éthylammonium réalisée par M. Velizien, rendait probable l'existence de periodures d'arsenméthylium, arsenéthylium, etc., analogues au triiodure de potassium. C'est ce que M. Cahours a réalisé. L'action de 2 équivalents d'iode sur un équivalent d'arsenméthylium donne naissance à un composé cristallisé brun, à reflets métalliques, ressemblant à l'hypermanganate de potasse. Sa composition est représentée par la formule :

$$AsMe^4I^3.$$

Par l'action de la chaleur, ce composé se dédouble en iodure de méthyle et iodure de cacodyle :

$$AsMe^4I = 2MeI + AsMe^2I.$$

L'action de l'iode sur l'iodure d'arsenéthylium est analogue et fournit des cristaux d'apparence semblable à ceux du triiodure d'arsenméthylium et qui ont pour composition :

$$AsE^4I^3.$$

Ce composé se dédouble facilement en $C^4H^5I + As(C^4H^5)^2I$.

L'iodure d'arsen-diméthylium-diéthylium se comporte à l'égard de l'iode comme l'iodure d'arsenméthylium. On obtient des cristaux de même apparence dont la formule est :

$$AsMe^2E^2I^3.$$

Digitized by Google

Les composés $AsMe^3EI$, $AsEMe^3I$ donnent aussi avec l'iode des composés isomorphes avec les précédents et de constitution semblable.

On sait que M. Veltzien a obtenu avec l'iodure de méthylammonium le pentaiodure de méthylammonium.

En admettant l'existence d'un pentaiodure d'arsenméthylium, les analogies semblent faire prévoir que ce dernier corps pourra se dédoubler en fournissant le diiodure d'arsenmonométhyle

$$AsMeI^2,$$

appartenant au groupement stable AsX^3, de même que l'on a vu le triiodure d'arsenméthylium fournir par son dédoublement de l'iodure de cacodyle

$$AsMe^2I.$$

Le triiodure de cacodyle $AsMe^2I^3$, qui peut être obtenu directement par l'action de l'iode en proportion convenable sur le cacodyle, ne devra-t-il pas éprouver un semblable dédoublement sous l'influence de la chaleur? C'est ce que l'expérience a réalisé.

M. Cahours a constaté qu'en chauffant le produit de l'action de 3 équivalents d'iode sur 1 équivalent de cacodyle, on obtient la réaction suivante :

$$As(C^2H^3)^2 + 3I = C^2H^3I + As(C^2H^3)I^2.$$

Au reste, M. Bäyer avait déjà signalé une action comparable en partant du trichlorure de cacodyle soumis à l'action de la chaleur.

Lorsqu'on fait réagir 5 équivalents d'iode sur 1 équivalent de cacodyle, tout le méthyle est éliminé sous forme d'iodure, et l'on obtient comme produit final du triiodure d'arsenic cristallisé :

$$As(C^2H^3)^2 + 5I = (C^2H^3I) + AsI^3.$$

La triméthylarsine $AsMe^3$, sous l'influence de quantités croissantes d'iode représentées par la série des nombres pairs 2, 4, 6, peut donner des réactions analogues aux précédentes et comprises dans les équations qui suivent :

$$\begin{aligned} As(C^2H^3)^3 + 2I &= C^2H^3I + As(C^2H^3)^2I. \\ As(C^2H^3)^3 + 4I &= 2(C^2H^3I) + As(C^2H^3)I^2. \\ As(C^2H^3)^3 + 6I &= 3(C^2H^3I) + AsI^3. \end{aligned}$$

Lorsqu'on fait agir le zinc-méthyle sur les composés précédents, on obtient des résultats inverses; de l'iode est éliminé successivement à l'état d'iodure de méthyle, et il se fixe successivement du méthyle jusqu'à ce qu'on arrive à la production de la triméthylarsine.

Digitized by Google

Lorsqu'on fait agir le zinc-éthyle sur l'iodure de cacodyle et sur le diiodure d'arsenmonométhyle, on obtient des composés mixtes renfermant à la fois du méthyle et de l'éthyle et analogues aux bases ammoniacales de M. Hofmann.

M. Cahours a obtenu ainsi un liquide dont la composition est représentée par la formule :

$$As[(C^2H^3)^2C^4H^5].$$

Il résulte de l'action du zinc-éthyle sur l'iodure de cacodyle.

En faisant réagir le diiodure d'arsenmonométhyle sur le zinc-éthyle, l'auteur a obtenu un liquide incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur qui rappelle celle de la triméthylarsine. Ce liquide s'unit au soufre, avec production d'une matière cristalline incolore, isomorphe avec le bisulfure de triméthylarsine. Le chlore, le brome et l'iode se comportent d'une manière analogue.

Cette substance peut être représentée par la formule :

$$C^{10}H^{13}As = [(C^2H^3)(C^4H^5)^2)]As.$$

On voit donc que l'arsenic forme avec le méthyle et l'éthyle une série de composés entièrement comparables à ceux de l'azote et signalés par M. Hofmann dans son travail sur les ammoniaques composées. On a en effet :

$$\left.\begin{matrix}Me\\E\\E\end{matrix}\right\}As \qquad \left.\begin{matrix}Me\\Me\\E\end{matrix}\right\}As \qquad \left.\begin{matrix}Me\\Me\\Me\end{matrix}\right\}As \qquad \left.\begin{matrix}E\\E\\E\end{matrix}\right\}As.$$

Action des iodures d'éthyle et de méthyle sur les phosphures métalliques.

L'analogie des combinaisons phosphorées et arséniées a conduit l'auteur à examiner l'action des iodures éthylique et méthylique sur les phosphures. Ces iodures réagissent énergiquement sur les phosphures de potassium et de sodium ; il faut avoir soin d'opérer dans une atmosphère d'acide carbonique pour éviter les accidents. Avec l'iodure de méthyle il ne se forme pas moins de trois produits : deux liquides et un solide cristallisable.

Le produit liquide le plus volatil n'est autre que la triméthylphosphine ; le liquide moins volatil correspond au cacodyle dans la série des combinaisons phosphorées ; comme le cacodyle, il est spontanément inflammable. Le produit solide qui se forme en abondance, lorsque l'iodure méthylique est en excès, n'est autre que l'iodure de phosphométhylium $Ph(C^2H^3)^4I$.

Ce mode de préparation pouvant entraîner des dangers lorsqu'on

Digitized by Google

opère sur des quantités notables de matière, MM. Hofmann et Cahours ont eu recours à la réaction du trichlorure de phosphore $PhCl^3$ sur le zinc-méthyle ou le zinc-éthyle, pour obtenir les combinaisons phosphométhylées. Dans ces derniers temps, M. Vigier ayant indiqué un mode de préparation facile des phosphures alcalins, M. Cahours a repris ses recherches pour les vérifier et les compléter.

Les corps qu'il a obtenus se sont montrés identiques avec ceux qui se trouvent décrits dans le mémoire fait en commun avec M. Hofmann.

Lorsqu'on fait réagir le phosphure de zinc cristallisé (préparé par la méthode de M. Vigier) sur l'iodure d'éthyle, en opérant à 180° sous pression, on obtient une matière visqueuse, surnagée par une mince couche de liquide incolore très-volatil.

Le traitement de la masse gommeuse par l'alcool fournit des cristaux jaunâtres isomorphes avec le produit de l'action de l'iodure d'éthyle sur l'arséniure de zinc.

Ces cristaux ont pour formule :

$$C^{16}H^{20}PhZnI^2 = Ph(C^4H^5)^4I,ZnI.$$

C'est un iodure double de zinc et de phosphéthylium.

Ces cristaux, traités par une lessive de potasse concentrée et bouillante, donnent une huile qui se concrète par le refroidissement; en laissant cette masse, encore imprégnée d'alcali, se carbonater à l'air, puis traitant par l'alcool absolu, on obtient par l'évaporation de beaux prismes incolores qui ne sont autres que l'iodure de phosphéthylium

$$Ph(C^4H^5)^4I.$$

Le liquide alcoolique, provenant du traitement de la matière des tubes, étant évaporé à consistance sirupeuse et distillé ensuite sur des fragments de potasse caustique, fournit à la distillation un liquide qui possède les propriétés et la composition de la triéthylphosphine

$$Ph(C^2H^3)^3.$$

Mis en contact avec l'éther iodhydrique, il se concrète et donne naissance à l'iodure de phosphéthylium.

On peut encore obtenir par cristallisation, après traitement par l'alcool de la matière des tubes, un produit dont la formule est :

$$C^{12}H^{16}PhZnI^2 = Ph(C^4H^5)^3,IH,ZnI,$$

c'est-à-dire une combinaison d'iodure de zinc et d'iodhydrate de triéthylphosphine.

Digitized by Google

On voit donc que l'action de l'iodure d'éthyle sur le phosphure de zinc donne naissance à des combinaisons d'iodure de zinc avec des corps phosphorés du type PhX^5, limite de saturation.

Les équations suivantes rendent compte des réactions :

$$4(C^4H^5,I) + PhZn^3 = Ph(C^4H^5)^4I,\ ZnI + 2ZnI.$$
$$4(C^4H^5,I) + PhZn^3 = Ph(C^4H^5)^3HI,ZnI + 2ZnI + C^4H^4.$$

Le phosphure de cadmium agit d'une manière analogue sur l'éther iodhydrique.

L'iodure de méthyle fournit avec les phosphures métalliques des réactions parallèles à celles de l'iodure d'éthyle.

L'auteur n'a pas réussi à obtenir à l'état cristallisé des combinaisons iodées correspondant dans la série des phosphures aux triiodures d'arsenméthylium, d'arsenéthylium, etc.

Il n'a obtenu avec l'iodure de phosphéthylium et l'iode qu'une masse visqueuse qui, distillée, s'est décomposée en iodure d'éthyle et en un liquide iodé très-dense que la faible quantité de matière n'a pas permis de purifier suffisamment. La composition de ce liquide paraît correspondre à la formule :

$$C^8H^{10}PhI = Ph(C^4H^5)^2I,$$

qui en ferait un iodure correspondant à l'iodure de cacodyle de la série éthylique.

Quintiméthylures.

M. Cahours a cherché à produire des composés du type AsX^5 renfermant 5 équivalents de radical alcoolique. En faisant réagir peu à peu l'iodure d'arsenméthylium sur le zinc-méthyle dans une atmosphère d'acide carbonique, il se forme de l'iodure de zinc et il se dégage des bulles de gaz. En distillant, il passe d'abord de la triméthylarsine. Les dernières portions distillées présentent très-sensiblement la composition de la quintiméthylarsine

$$AsMe^5.$$

En présence de l'iode, ce corps donne lieu à la réaction suivante :

$$As(C^2H^3)^5 + 2I = C^2H^3I + As(C^2H^3)^4I.$$

L'acide chlorhydrique fournit des résultats analogues; on a :

$$As(C^2H^3)^5 + HCl = C^2H^4 + As(C^2H^3)^4Cl.$$

L'iodure de stibméthylium fournit des résultats analogues dans son contact avec le zinc-éthyle. Il se forme de la triméthyl-stibine et une

Digitized by Google

petite quantité de quintiméthylure d'antimoine, ce qui s'accorde avec l'observation de M. Buckton.

M. Cahours présente ensuite quelques considérations sur la tendance des corps simples à former des acides ou des bases suivant leurs poids atomiques. Sans pouvoir s'expliquer ces aptitudes, il fait remarquer que pour les corps d'une même famille, la tendance électropositive s'accroît à mesure que l'équivalent augmente.

On est d'abord surpris de voir des radicaux tels que $AsMe^4$, AsE^4, dont les poids atomiques sont sensiblement égaux à 3 fois 1/2 et 5 fois celui du potassium, fournir cependant des oxydes comparables à la potasse; on se l'explique mieux en remarquant que le *cæsium* découvert par MM. Bunsen et Kirchhoff, et qui possède un équivalent = 123,3, forme cependant, en s'unissant avec l'oxygène, un alcali puissant.

En résumé, l'auteur pense avoir établi dans les recherches qui précèdent que pour tout corps simple susceptible d'engendrer un nombre très-restreint de combinaisons par son union avec un autre corps, il existe une limite de saturation qu'on ne saurait dépasser. Cette combinaison-limite que chaque corps simple peut former n'est pas toujours celle qui présente le maximum de stabilité. Ainsi, pour l'arsenic, qui présente les deux groupements AsX^3, AsX^5, on remarque que le premier est le plus stable; on ne peut en effet obtenir de corps du deuxième groupement avec l'hydrogène, le chlore, le brome, etc. Quant à AsO^5, corps du deuxième groupement, il est moins stable que AsO^3, puisque la chaleur lui enlève deux molécules d'oxygène.

Pour le phosphore, le résultat est inverse; c'est le groupement PhX^5 qui est le plus stable; ainsi, PhO^3, chauffé, perd du phosphore pour passer à l'état d'acide phosphorique.

Le terme le plus stable de chaque série, lorsqu'il ne présente pas la limite de saturation, peut fixer un certain nombre d'équivalents du deuxième corps ou de tout autre corps pour engendrer un nouveau type; il constitue ce qu'on appelle un radical toutes les fois qu'il peut passer dans une série de combinaisons définies ou en ressortir sans éprouver d'altération.

L'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, le cyanogène, etc., corps qui n'ont pas atteint la limite de saturation, peuvent fixer 1 équivalent d'oxygène ou de chlore pour former les acides carbonique, sulfurique, cyanique, ou l'acide chlorocarbonique, l'acide chlorosulfurique et le chlorure de cyanogène; ils se comportent comme des radicaux.

Digitized by Google

Les symboles CO — SO^2 — C^2Az, représentant 2 volumes gazeux, pourront, à la manière des éléments, remplacer 2 vol. d'hydrogène dans un grand nombre de combinaisons, lesquelles présenteront le même groupement mécanique, mais offriront des propriétés très-différentes. Ce résultat sera facile à comprendre, si l'on songe à la différence qu'on observe entre les fonctions de ces corps et celles de l'hydrogène auquel ils se substituent.

Ainsi, dans la double molécule de l'ammoniaque Az^2H^6, si l'on remplace 4 volumes d'hydrogène par 4 vol. d'oxyde de carbone, on donne naissance à l'urée

$$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2,$$

qui ne présente plus que les caractères d'une base très-faible, tandis que si l'on remplace dans le groupement Az^2H^6, 4 vol. d'hydrogène par 4 vol. d'éthylène ou d'un de ses homologues (corps de fonctions chimiques comparables à celles de l'hydrogène), on donnera naissance à des bases puissantes telles que

$$\left.\begin{matrix}(C^{2m}H^{2m})'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2.$$

Souvent même la propriété basique est exaltée par des substitutions de ce genre. Ainsi, dans l'hydrogène phosphoré PhH^3 qui présente à peine les facultés basiques, la substitution d'un radical alcoolique $C^{2m}H^{2m+1}$ à l'hydrogène peut donner naissance à des bases d'une grande énergie.

En outre, ces radicaux alcooliques possèdent une plus grande aptitude que l'hydrogène à s'unir aux corps simples. Ainsi, l'arsenic et l'antimoine peuvent former avec ces radicaux composés des corps du groupement RX^5, tandis que l'hydrogène ne possède pas cette aptitude dans les conditions réalisées jusqu'ici.

L'étain, l'aluminium et le plomb forment des combinaisons nombreuses avec ces radicaux composés, tandis qu'on ne connaît pas d'hydrures de ces métaux.

L'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, qui présentent des anomalies lorsqu'on compare leurs combinaisons avec l'oxygène, le chlore et l'iode, présentent au contraire les analogies les plus frappantes lorsqu'on envisage leurs combinaisons avec les radicaux alcooliques.

Ils forment des corps appartenant au type RX^5 qui peut, sous diverses

Digitized by Google

influences, revenir au groupement RX^3 et qui, dans le cas particulier que l'on considère, présente le maximum de stabilité.

Ainsi les composés de la forme :

$$R(C^{2m}H^{2m+1})^4Cl$$
$$\text{et} \quad R(C^{2m}H^{2m+1})^4O, HO$$

se dédoublent par la distillation en :

$$R(C^{2m}H^{2m+1})^3 + C^{2m}H^{2m+1}Cl$$
$$\text{et} \quad R(C^{2m}H^{2m+1})^3 + C^{2m}H^{2m} + 2HO$$
$$\text{ou} \quad R(C^{2m}H^{2m+1})^3 + C^{2m}H^{2m+2}O^2.$$

L'auteur fait remarquer que les corps de cette famille qui correspondent au groupement RX^2 ont une telle affinité pour l'oxygène qu'ils sont spontanément inflammables à la température ordinaire.

Tels sont :

$$PhH^2, PhE^2, AsMe^2, \text{etc.}$$

On ne connaît pas de corps du groupement précédent dans la série de l'azote, tels que AzH^2 ou $AzMe^2$, c'est-à-dire renfermant 2 molécules d'hydrogène ou d'un radical alcoolique. N'est-il pas remarquable de voir le corps AzO^2, le bioxyde d'azote, qu'on peut considérer comme l'équivalent des corps précédents, doué de la faculté de s'unir directement à l'oxygène aux plus basses températures ?

On voit par cette analyse que M. Cahours s'est proposé d'établir le mécanisme de la formation d'un grand nombre de produits et d'expliquer leur rôle, qui devient simple et facile à saisir à l'aide des considérations que l'auteur présente.

M. Cahours se propose de démontrer dans un prochain travail que l'étude des combinaisons du soufre, sélénium, tellure, avec les radicaux alcooliques, mène à des conclusions du même ordre que celles qu'il a présentées dans ce Mémoire.

Sur quelques réactions du bromure d'amylène $\text{C}^5H^{10}Br^2$, par M. A. BAUER (1).

M. Bauer a observé que le bromure d'amylène, dans un grand nombre de réactions, se décompose de deux manières, suivant que le groupe C^5H^{10} reste intact ou qu'un atome de brome s'y substitue à un atome d'hydrogène, de sorte qu'il se forme un nouveau radical diatomique C^5H^9Br.

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIII, p. 439. Mars 1861.

Digitized by Google

Si l'on fait agir le bromure d'amylène sur l'acétate de potasse, deux réactions ont lieu l'une à côté de l'autre, savoir :

$$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Br}^2 + 2\left(\begin{matrix}\text{K}\\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O}\end{matrix}\Big\}\text{O}\right) = \begin{matrix}\text{C}^5\text{H}^{10}\\ (\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2\end{matrix}\Big\}\text{O}^2 + 2\text{KBr},$$

$$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Br}^2 + \begin{matrix}\text{K}\\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O}\end{matrix}\Big\}\text{O} = \text{C}^5\text{H}^9\text{Br} + \begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\Big\}\text{O} + \text{KBr}.$$

Pour la préparation du glycol amylique il y a plus d'avantage à employer l'acétate d'argent au lieu de l'acétate de potasse; car alors le composé $\text{C}^5\text{H}^9\text{Br}$ ne se forme qu'en très-petite quantité.

On prépare l'amylène monobromé $\text{C}^5\text{H}^9\text{Br}$, d'après M. Cahours, en traitant le bromure d'amylène avec une solution alcoolique concentrée de potasse. Après avoir séparé les cristaux de KBr, qui se précipitent aussitôt, on distille le liquide et on ajoute un excès d'eau au produit distillé. Il se sépare une huile qu'on soumet ensuite à la distillation fractionnée. Elle entre en ébullition à 75°—80° et l'on continue la distillation jusqu'à 130°, température où une décomposition se manifeste. La plus grande quantité cependant distille entre 100 et 110°. L'amylène monobromé $\text{C}^5\text{H}^9\text{Br}$ est une liqueur mobile, incolore et limpide, qui devient brune à l'air. Il se comporte envers le brome exactement comme l'amylène lui-même en fixant 2Br et en formant ainsi un composé cristallin qui répond à la formule $\text{C}^5\text{H}^9\text{Br},\text{Br}^2$. Cette substance se dissout facilement dans l'éther, plus difficilement dans l'alcool; elle est insoluble dans l'eau. Son odeur et sa saveur rappellent le camphre. Si l'on traite sa dissolution dans l'alcool avec de la potasse alcoolique, une décomposition a lieu et du bromure de potassium se forme.

L'amylène monobromé se combine avec le chlore avec élévation de température et donne naissance à un composé blanc cristallin de la formule $\text{C}^5\text{H}^9\text{Br},\text{Cl}^2$. L'auteur n'a pas encore réussi à obtenir cette substance à l'état de pureté.

Lorsqu'on traite le bromure d'amylène avec de l'amylate de soude une réaction énergique a lieu; on peut la représenter par l'équation suivante :

$$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Br}^2 + \begin{matrix}\text{C}^5\text{H}^{11}\\ \text{Na}\end{matrix}\Big\}\text{O} = \text{C}^5\text{H}^9\text{Br} + \begin{matrix}\text{C}^5\text{H}^{11}\\ \text{H}\end{matrix}\Big\}\text{O} + \text{NaBr}.$$

L'action du potassium ou du zinc sur le bromure d'amylène se représente selon l'auteur par les équations suivantes :

$$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Br}^2 + \text{K}^2 = \text{C}^5\text{H}^{10} + 2\text{KBr},$$
$$\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Br}^2 + \text{K} = \text{C}^5\text{H}^9\text{Br} + \text{KBr} + \text{H}.$$

Digitized by Google

Cette réaction n'est donc pas complétement analogue à celle du sodium sur l'iodure d'éthylène, laquelle, d'après MM. Thann et Wanklyn, se passe selon l'équation :

$$\text{Ꞓ}^2H^4I^2 + Na^2 = 2NaI + \text{Ꞓ}^2H^4.$$

M. Bauer conclut de ses expériences qu'il y a lieu de représenter le bromure d'amylène par deux formules rationnelles :

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^5\overset{''}{H}^{10}\\ Br^2\end{matrix}\right\} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^5\overset{''}{H}^9Br\\ H\\ Br\end{matrix}\right\}.$$

L'hydrure d'amyle peut aussi être envisagé d'une manière analogue au bromure d'amylène et l'auteur lui attribue la formule :

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^5H^9.H\\ H^2\end{matrix}\right\}.$$

Action du chlore sur l'alcool amylique, par **M. L. BARTH** (1).

D'après les recherches de M. Cahours, on pouvait s'attendre à obtenir, par l'action du chlore sur l'alcool amylique, un produit de la composition $\text{Ꞓ}^5H^8Cl^2O$. En faisant réagir cette substance chlorée sur un oxyde métallique, par exemple, sur de la potasse, M. Barth espérait obtenir de l'acide angélique. Cette présomption n'a pas été vérifiée par l'expérience.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'alcool amylique, la température s'élève successivement jusqu'à 90° en même temps qu'il se forme du chlorure d'amyle et de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelque temps, la température s'abaisse à 40°, on commence alors à chauffer au bain-marie. L'action du chlore continue : il se dégage sans cesse de l'acide chlorhydrique, et comme aucun phénomène caractéristique ne se présente, rien n'indique le moment où il convient d'interrompre l'opération. Plus le produit est chloré, plus il se décompose lorsqu'on le distille : de l'acide chlorhydrique se dégage et il reste un résidu charbonneux. Le point d'ébullition s'élève pendant la distillation de 100° environ jusque vers 250°.

En interrompant l'action du chlore après 3 heures, et en distillant le produit, préalablement lavé et séché, on a trouvé, pour la partie distillant de 180 à 200°, une composition qui correspond à peu près à la

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIII, p. 487. Mars 1861 ; et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 216. Août 1861.

Digitized by Google

formule $\cancel{C}^5H^9Cl\cancel{O}$. Après 7 heures de chloruration, le produit présenta à peu près la composition de $\cancel{C}^5H^8Cl^2\cancel{O}$. L'auteur a examiné l'action de la potasse alcoolique sur cette substance. En effet, une réaction énergique a lieu, et du chlorure de potassium se dépose, mais dans le liquide on n'a pu trouver que de l'acide valérique. L'acide angélique ne s'est pas formé.

Si l'on fait durer pendant plusieurs jours l'action du chlore sur l'alcool amylique, en l'aidant un peu par l'exposition à la lumière ou à la chaleur du bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on obtient un produit sirupeux qu'on sèche et qu'on débarrasse d'acide chlorhydrique en le maintenant dans le vide au-dessus de la chaux. Ce produit, qui possède une saveur brûlante et une odeur rappelant celle du camphre, offre une composition correspondant très-approximativement à la formule $\cancel{C}^5H^7Cl^5$; c'est évidemment un dérivé chloré du chlorure d'amyle. On voit donc qu'en faisant réagir le chlore sur l'alcool amylique, on arrive aux mêmes produits qu'en partant du chlorure ou de l'hydrure d'amyle. En effet, M. Bauer a obtenu récemment, par l'action du chlore sur l'hydrure d'amyle, un corps de la composition $\cancel{C}^5H^8Cl^4$, qui se décompose par l'action de la potasse en fournissant $\cancel{C}^5H^7Cl^3$. La substance $\cancel{C}^5H^7Cl^5$, dérivant de l'alcool amylique, subit, par l'action de la chaux, une décomposition analogue en donnant naissance à un corps de la formule $\cancel{C}^5H^6Cl^4$. Ce corps bout à 200°; il brunit lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps, et prend une réaction acide. Par l'action du potassium, on peut lui enlever une partie du chlore qu'il contient; il devient alors brun et résineux. Sa densité de vapeur a été trouvée = 7,12.

Sur l'acide acétylo-quercétique, par **M. L. PFAUNDLER** (1).

En comparant la daphnétine récemment décrite par M. Zwenger sous le rapport de sa composition et de ses relations chimiques avec l'acide quercétique, on est porté à penser que ces deux substances pourraient bien être liées par une relation fort simple

$$\underset{\text{Acide quercétique.}}{\cancel{C}^{17}H^{12}\cancel{O}^8}, \quad \underset{\text{Daphnétine.}}{\cancel{C}^{19}H^{14}\cancel{O}^9} = \cancel{C}^{17}\left\{\begin{matrix}\cancel{C}^2H^3\cancel{O}\\ H^{11}\end{matrix}\right\}\cancel{O}^8,$$

de manière que la daphnétine fût de l'acide acétylo-quercétique. En

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIII, p. 485. Mars 1861; et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 213. Août 1861.

Digitized by Google

chauffant au bain-marie l'acide quercétique avec du chlorure d'acétyle dans des tubes scellés, la réaction s'achève rapidement. On chasse alors l'excès de chlorure d'acétyle, on lave la masse résineuse à l'eau, et on la dissout dans l'alcool. On obtient ainsi de petites aiguilles prismatiques d'un *acide diacétyloquercétique* $\text{C}^{17}\left(\begin{matrix}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2\\ \text{H}^{10}\end{matrix}\right\}\text{O}^8$ différent de la daphnétine. La solution alcoolique, du sein de laquelle cet acide a cristallisé, donne, après séparation des cristaux, une coloration verte avec le sesquichlorure de fer, réaction caractéristique pour la daphnétine. Si l'on ajoute de l'eau à cette solution, on obtient un précipité de la composition d'un acide mono-acétyloquercétique. La petite quantité de matière que l'auteur avait à sa disposition ne lui a cependant pas permis de s'assurer de l'existence certaine de ce corps, et de décider s'il est identique ou isomérique avec la daphnétine.

Les dérivés acétylés de l'acide quercétique se décomposent par la chaleur en abandonnant de l'acide acétique.

L'acide quercétique donne dans certaines conditions une combinaison avec l'urée, dont on pourra peut-être tirer parti pour déterminer l'équivalent de l'acide quercétique.

Note sur la transformation de l'acide salicylique en acide oxysalicylique et en acide oxyphénique, par **M. E. LAUTEMANN** (1).

Dans le numéro d'août 1861 de ce Recueil (page 304) se trouve insérée une note de M. Kolbe, dans laquelle ce chimiste annonce que M. Lautemann a réussi à transformer l'acide salicylique en acide gallique (dioxysalicylique). Cette transformation a été opérée par l'action des alcalis sur l'acide di-iodosalicylique. Aujourd'hui, l'auteur annonce avoir obtenu l'acide mono-iodosalicylique $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{IO}^6$, et l'avoir transformé en acide monoxysalicylique, $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^8$. Ce dernier acide cristallise en aiguilles dures et rayonnées. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse est colorée en bleu de roi par une petite quantité d'un sel ferrique. Il fond à 193° et commence ensuite à se décomposer. A une température un peu plus élevée, il se dédouble, à la manière de l'acide salicylique, en acide carbonique et en acide oxyphénique.

$$\underset{\text{Acide monoxysalicylique.}}{\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^8} = \underset{\text{Acide oxyphénique.}}{\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^4} + \text{C}^2\text{O}^4.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 372. [Nouv. sér., T. XLII.] Juin 1861.

Digitized by Google

L'acide oxyphénique n'est autre chose que la pyrocatéchine. Il est à remarquer que lorsqu'il a pris naissance par la réaction précédente, il est toujours mélangé avec une quantité plus ou moins grande d'hydroquinone isomérique, comme on sait, avec la pyrocatéchine.

Sur le dédoublement de l'acide pipérique par l'hydrate de potasse, par **M. A. STRECKER** (1).

On sait, par les expériences de MM. de Babo et Keller, que par l'action d'une solution alcoolique de potasse la pipérine est dédoublée en acide pipérique et en pipéridine qui renferme tout l'azote de la pipérine. M. Strecker avait exprimé cette réaction par l'équation (2)

$$\underset{\text{Pipérine.}}{C^{34}H^{19}AzO^{6}} + 2HO = \underset{\text{Acide pipérique.}}{C^{24}H^{10}O^{8}} + \underset{\text{Pipéridine.}}{C^{10}H^{11}Az},$$

et avait représenté en conséquence la constitution de la pipérine par la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^{24}H^{9}O^{6})'\\(C^{10}H^{10})''\end{matrix}\right\}Az.$$

L'acide pipérique aussi bien que la pipéridine sont complétement isolés aujourd'hui, et n'offrent aucune relation connue avec d'autres substances organiques.

Le but du présent travail est de combler cette lacune.

L'auteur a soumis d'abord l'acide pipérique à l'action de la potasse fondante. Pour cela, il a fondu dans une capsule en argent de la potasse caustique additionnée d'une petite quantité d'eau, et a ajouté de l'acide pipérique par petites portions. Celui-ci s'est dissous, mais en même temps la matière a bruni et il s'est dégagé de l'hydrogène. La réaction est terminée lorsque la matière a cessé de se boursoufler. On dissout alors dans l'eau, on sursature par l'acide sulfurique, et on sépare par le filtre des flocons bruns d'une matière humique. La liqueur filtrée étant agitée avec de l'éther, celui-ci en sépare une matière organique qui cristallise par l'évaporation sous forme d'aiguilles.

Pour isoler ce corps, on peut aussi employer le procédé suivant :

La liqueur alcaline est faiblement acidulée par de l'acide sulfurique, puis fortement concentrée, et le résidu est épuisé par l'alcool, qui dissout un sel de potasse. La solution alcoolique étant évaporée, il reste

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 280. [Nouv. sér., T. XLII.] Juin 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CV, p. 317.

Digitized by Google

une masse fortement colorée que l'on dissout dans l'eau. On précipite cette solution par l'acétate de plomb, en ayant soin de mettre de côté le précipité qui se forme d'abord et qui est coloré. Dès qu'il devient incolore, on le recueille à part, on le délaye dans l'eau, et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. La solution séparée du sulfure de plomb est incolore et donne par l'évaporation des cristaux presque entièrement blancs et réunis en gerbes, ou affectant la forme de lamelles. Sous l'une ou sous l'autre forme, ces cristaux se montrent identiques dans leurs propriétés. Ils se dissolvent difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse est acide. Additionnée d'un excès d'alcali, elle prend à l'air une couleur foncée. Le chlorure de barium ammoniacal ne la précipite pas. Le précipité ne se forme que par l'addition d'alcool. Avec l'acétate de plomb, il se forme un précipité blanc floconneux, soluble dans l'acide acétique, dans la potasse et dans l'ammoniaque.

Mélangée avec une petite quantité de perchlorure de fer, la solution se colore en vert foncé; avec le ferricyanure de potassium, elle montre ensuite la réaction des sels ferreux. La solution verte est colorée en rouge par la potasse en excès; par l'addition d'acide chlorhydrique, la coloration passe d'abord au violet et disparaît ensuite complétement. Les sels ferreux purs ne donnent aucune réaction avec la solution de l'acide; en présence d'une trace d'oxyde ferrique, la liqueur se colore en violet. L'acétate de cuivre ne donne pas de précipité d'abord, mais au bout de quelque temps, ou lorsqu'on chauffe, il se précipite une poudre rouge qui se dissout dans l'acide tartrique avec une couleur bleue. Cette poudre n'est donc pas de l'oxyde cuivreux.

La composition de l'acide dont il s'agit est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{6}O^{8} + 2Aq.$$

Le sel de plomb cristallisé renferme $C^{14}H^{5}PbO^{8} + 2Aq$, et le précipité floconneux dont il a été question plus haut contient

$$C^{14}H^{4}Pb^{2}O^{8} + (PbO,HO).$$

L'acide $C^{14}H^{6}O^{8}$ renferme donc deux atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par des métaux. Dans toutes ses propriétés, il ressemble tellement à l'acide catéchique (catéchucique), que M. Strecker a été tenté de regarder les deux acides comme identiques. Mais il se distingue de ce dernier acide en ce qu'il renferme moins de carbone.

Digitized by Google

L'auteur le nomme donc *protocatéchique* (1). Lorsqu'on le chauffe, il fond et se décompose presque sans résidu en acide carbonique et en pyrocatéchine, selon l'équation

$$C^{14}H^6O^8 = 2CO^2 + C^{12}H^6O^4,$$

Ainsi, par ses caractères et par la manière dont il se dédouble par la distillation sèche, le nouvel acide se rapproche beaucoup de l'acide catéchique ou plutôt des acides catéchiques : car il paraît convenable d'en distinguer deux. Le premier, examiné par MM. Hagen et Delffs, renferme à l'état sec $C^{16}H^8O^8$. Le second, analysé par M. Zwenger, paraît contenir $C^{18}H^{10}O^8$. Les analyses de M. Neubauer se rapportent sans doute à un mélange des deux acides. D'après ce qui précède, on peut donc admettre l'existence de trois acides homologues formant série, savoir :

L'acide protocatéchique	$C^{14}H^3O^8$	Produit du dédoublement de la pipérine.
L'acide deutocatéchique	$C^{16}H^8O^8$	Existant dans différentes sortes de cachou.
L'acide tritocatéchique	$C^{18}H^{10}O^8$	

On peut encore comparer l'acide protocatéchique à une autre série d'acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, et un nombre croissant d'atomes d'oxygène. Ces acides sont les suivants :

Acide benzoïque	$C^{14}H^6O^4$	(monobasique),
Acide salicylique	$C^{14}H^6O^6$	(bibasique),
Acide protocatéchique	$C^{14}H^6O^8$	(bibasique),
Acide gallique	$C^{10}H^6O^{10}$	(tribasique) (2).

Dans ces acides, on voit la capacité de saturation, c'est-à-dire la quantité d'atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par des métaux, augmenter avec la quantité d'oxygène. On connaît plusieurs *homologues* pour les trois premiers acides; l'acide gallique, au contraire, est sans homologue : mais il est à présumer qu'on en découvrira parmi les nombreux *tannins* dont les formules sont encore indécises.

On connaît, de plus, au moins un *isomère* pour chacun des premiers acides. Il paraît aussi exister un isomère pour l'acide protocatéchique. En effet, l'acide morinique, que M. Wagner a retiré du bois jaune, offre une composition répondant à la formule $C^{14}H^6O^8$.

Un autre acide, l'acide carbohydroquinonique, que M. Hesse a ob-

(1) M. Lautemann a désigné le même acide sous le nom peut-être plus convenable d'acide oxysalicylique. A. W.

(2) Voir le Mémoire de MM. Matthiessen et Foster, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXII, p. 240; et *Répertoire*, T. III, p. 283.

Digitized by Google

tenu récemment par l'action du brome sur l'acide quinique (1), possède non-seulement la même composition centésimale que l'acide protocatéchique, mais ressemble tellement à ce dernier par l'ensemble de ses propriétés, qu'on serait tenté, au premier abord, de regarder les deux acides comme identiques. Toutefois, il ne paraît pas en être ainsi; car, d'après M. Hesse, l'acide carbohydroquinonique donne, par la distillation sèche, non pas comme l'acide protocatéchique, de la pyrocatéchine, mais son isomère, l'*hydroquinone*.

Sur l'huile essentielle de camomille (*M. chamomilla*), par **M. G. BIZIO** (2).

Gerhardt avait émis l'idée que l'huile essentielle de la camomille ordinaire (*Matricaria chamomilla*), analysée par M. Bornträger, était peut-être identique avec l'huile de camomille romaine (*Anthemis nobilis*). L'auteur est arrivé à des résultats différents de ceux obtenus par M. Bornträger et qui ne permettent plus de maintenir l'opinion de Gerhardt.

Le point de solidification de l'huile essentielle de camomille a été indiqué par différents auteurs à—6°, à—10°, à—12°, à 0°; l'huile examinée par M. Bizio se solidifiait seulement au-dessous de—20°. Cette huile perd sa belle couleur d'azur et devient verte au contact de l'acide azotique ou chlorhydrique étendu. L'acide sulfurique concentré produit une nuance jaune rougeâtre. Sous l'influence du chlore, l'huile se décolore et se transforme en une matière dense d'un blanc jaunâtre. L'hydrogène naissant, ou bien un courant d'hydrogène sulfuré, n'exerce pas d'action sur une dissolution alcoolique de cette huile. Traitée par l'iode elle s'épaissit avec élévation de température et devient rouge-brun. Le brome agit d'une manière très-énergique et transforme l'huile en une masse brune tenace et élastique, qui est insoluble dans l'alcool et qui se dissout en partie dans l'éther.

Soumise à la distillation, l'huile entre en ébullition à 240°; puis le point d'ébullition s'élève successivement jusqu'à 300°, température où elle se décompose. Il reste un résidu abondant formé de matière résineuse. Le produit de la distillation n'est que légèrement altéré comparativement à l'huile primitive.

(1) D'après MM. Matthiessen et Foster, cet acide prend aussi naissance par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXII, p. 239; et *Répert.*, T. III, p. 283.

(2) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIII, p. 292. Février 1861.

Digitized by Google

On ne parvient pas par voie de distillation fractionnée à scinder l'huile en différentes substances, dont on pourrait supposer qu'elle est un mélange.

Une solution concentrée de bisulfite de potasse n'exerce aucune action. Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque dans une dissolution éthérée de l'huile, des cristaux se séparent, mais en quantité tellement minime qu'on n'a pas pu les analyser. Après séparation des cristaux et de l'excès d'ammoniaque et d'éther, on trouve l'huile primitive complétement inaltérée.

L'acide chlorhydrique gazeux produit une élévation de température et finit par transformer l'huile en une masse brune et visqueuse. Après avoir enlevé l'excès d'acide on obtient, par distillation, une huile présentant à très-peu près la composition de l'huile primitive. L'acide chlorhydrique ne forme donc pas de combinaison définie avec elle.

Si l'on fait arriver goutte à goutte l'huile essentielle de camomille sur de la potasse maintenue en fusion, elle ne subit, même sous l'action de ce réactif énergique, qu'une légère altération.

Si on la distille sur de l'acide phosphorique anhydre, on obtient une huile à peine colorée, d'une odeur rappelant celle du pétrole, qui présente la composition du camphène $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$. L'huile essentielle de camomille ne s'en distingue que parce qu'elle contient encore en plus les éléments de l'eau. M. Bizio la place donc parmi les huiles oxygénées qui représentent des hydrates de la série nombreuse des carbures d'hydrogène isomériques avec le camphène, et lui assigne la formule

$$5\text{C}^{10}\text{H}^{16},3\text{H}^2\text{O} \quad \text{ou bien} \quad 2\text{C}^{10}\text{H}^{16} + 3(\text{C}^{10}\text{H}^{16},\text{H}^2\text{O}).$$

La constitution chimique de l'huile essentielle de camomille étant fixée de cette manière, il y a lieu de s'étonner que l'acide chlorhydrique ne forme pas de combinaison avec elle comme il en donne avec tous les autres corps appartenant à ce groupe. Pour mieux s'assurer de l'existence de cette anomalie, l'auteur a examiné encore l'action de l'acide chlorhydrique gazeux bien séché sur le carbure d'hydrogène $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$, qu'on obtient au moyen de l'acide phosphorique. Le produit, après avoir été débarrassé de l'excès d'acide chlorhydrique, soit à l'aide de lavages à l'eau, soit par un traitement au carbonate de chaux, présente une composition qui correspond à la formule $5\text{C}^{10}\text{H}^{16} + \text{HCl}$. L'auteur n'admet pas cette formule peu vraisemblable. Il croit que la substance $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$, qui a servi comme point de départ, est probablement un mélange de différents carbures polymères, dont une partie se soustrait à l'action de l'acide chlorhydrique. Le fait que cette substance ne

Digitized by Google

montre pas un point d'ébullition constant lorsqu'on la distille, est également favorable à cette hypothèse.

L'auteur fait remarquer en terminant que l'essence de gingembre (*Zingiber officinale Rosc.*) analysée par M. Papousek et que le stéaroptène contenu dans l'huile volatile de romarin (*Ledum palustre L.*) analysée par M. Buchner présentent la même composition $5C^{10}H^{16},3H^2O$ que l'huile essentielle de camomille.

Sur la phloroglucine, par **M. H. HLASIWETZ** (1).

L'auteur a établi antérieurement la formule empirique de la phloroglucine $C^6H^6O^3 + 2H^2O$. Une partie de l'hydrogène contenu dans cette substance peut être facilement remplacée par le brome ou par des radicaux composés.

Nitrophloroglucine. L'action de l'acide azotique sur la phloroglucine est très-énergique; des gaz se dégagent, et le produit final de l'oxydation est de l'acide oxalique. Pour opérer une substitution, il faut introduire successivement la substance en petites portions dans l'acide étendu légèrement chauffé. On obtient alors des cristaux peu solubles dans l'eau froide, et qui, après une nouvelle cristallisation, ont présenté la composition $C^6(NO^2.H^5)O^3$. Ces cristaux possèdent une couleur orangée et un goût un peu amer.

Acétylphloroglucine. Le chlorure d'acétyle réagit déjà à la température ordinaire sur la phloroglucine. On chasse finalement l'excès de chlorure et on reprend par l'alcool le résidu blanc, cristallin et insoluble dans l'eau. Les petits prismes incolores qu'on obtient alors correspondent à l'une des formules :

$$C^6[(C^2H^3O), H^5]O^3 = C^8H^8O^4$$
$$C^6[(C^2H^3O)^2,H^4]O^3 = C^{10}H^{10}O^5$$
$$C^6[(C^2H^3O)^3,H^3]O^3 = C^{12}H^{12}O^6$$

Ces produits étant polymères, l'analyse ne peut décider combien d'atomes d'hydrogène ont été remplacés par l'acétyle.

Benzoylphloroglucine. Le produit de l'action du chlorure de benzoyle sur la phloroglucine est solide et cristallin. On le purifie en le faisant bouillir avec l'alcool, dans lequel il est presque insoluble. Sa composition est exprimée par la formule $C^6[(C^7H^5O)^3H^3]O^3$ (2).

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIII, p. 451. Mars 1861. Et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 199. Août 1861.

(2) En s'appuyant sur la composition de ce corps, qui représente évidemment

Digitized by Google

Les *alcalis* se combinent avec la phloroglucine lorsqu'on mélange ces deux substances dissoutes dans l'alcool. Cependant, à cause de leur déliquescence, on n'obtient ces substances que difficilement dans un état convenable pour l'analyse.

Phloramine. Une dissolution de phloroglucine dans l'ammoniaque laisse déposer au bout de quelques heures de petits cristaux de phloramine que l'on obtient purs par une nouvelle cristallisation, et en les séchant ensuite sur de l'acide sulfurique dans le vide. Le gaz ammoniac sec transforme également la phloroglucine en phloramine. La composition de celle-ci est exprimée par la formule $\cancel{C}^6H^7Az\cancel{O}^2$. La phloramine est insoluble dans l'éther, très-soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'eau froide. Sa dissolution aqueuse brunit à l'air. Son goût est légèrement astringent. Elle ne donne pas de réaction avec le sesquichlorure de fer, l'acétate de plomb et l'azotate d'argent; chauffée avec une solution argentique, elle réduit l'argent. Les alcalis la colorent et la décomposent; la plupart des acides, au contraire, forment des combinaisons bien cristallisées avec elle. La phloramine chauffée au bain-marie devient jaune, se décompose en perdant les éléments de l'eau et finit par ne plus se dissoudre dans l'eau.

Le chlorhydrate de phloramine est obtenu en cristaux par voie directe en traitant la phloramine avec l'acide chlorhydrique. Après une nouvelle cristallisation dans l'eau on l'obtient pur. Sa composition correspond à la formule $\cancel{C}^6H^7Az\cancel{O}^2,HCl + H^2\cancel{O}$; il perd $H^2\cancel{O}$ à 100° sans se décomposer.

L'azotate de phloramine s'obtient directement. Les cristaux séchés à 100° présentent la composition $\cancel{C}^6H^7Az\cancel{O}^2,HAz\cancel{O}^3$. Ce sel abandonné à l'air, à l'état humide, se décompose en formant, à ce qu'il paraît, un composé nitré.

Le sulfate de phloramine est préparé en dissolvant la phloramine dans de l'acide sulfurique étendu. Les cristaux de ce sel correspondent à la formule $2(\cancel{C}^6H^7Az\cancel{O}^2).\ H^2\cancel{S}\cancel{O}^4 + 2H^2\cancel{O}$; ils perdent $2H^2\cancel{O}$ à 100°.

L'acétate de phloramine ne cristallise pas.

une sorte d'éther composé, on pourrait envisager la phloroglucine comme un alcool triatomique de la forme $\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^6H^3)''' \\ H^3\end{matrix}\right\}\cancel{O}^3$ (*Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 139). La phloramine qui dérive d'une molécule de phloroglucine et d'une molécule d'ammoniaque, par l'élimination d'une molécule d'eau, peut être rapportée à un type mixte. On peut écrire sa formule :

$$\left.\begin{matrix}H \\ H \\ (\cancel{C}^6H^3''' \\ H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Az \\ \\ \\ \cancel{O}^2\end{matrix}$$

A. W.

Digitized by Google

L'oxalate de phloramine est un sel cristallin.

Acide sulfophloramique. On obtient ce corps en employant le mode de préparation indiqué par M. Städeler pour l'acide sulfotyrosique. On fait digérer la phloramine à la chaleur du bain-marie avec l'acide sulfurique concentré, on ajoute de l'eau, on sature l'acide avec du carbonate de baryte et on décompose après la filtration le sel barytique avec de l'acide sulfurique. La solution acide qu'on obtient fournit, après décoloration par le charbon animal et par évaporation spontanée, de petites aiguilles incolores d'un nouvel acide dont la composition n'a pas pu être établie, faute d'une quantité suffisante de matière, mais qui est sans doute analogue à l'acide sulfotyrosique. La solution même extrêmement étendue du nouvel acide produit avec le sesquichlorure de fer une coloration violette très-intense, exactement comme l'acide sulfotyrosique. On peut se servir de cette réaction, qu'on considère comme caractéristique pour la tyrosine, pour découvrir la présence de la phloramine. (Celle-ci ne produit pas l'autre réaction caractéristique pour la tyrosine, celle qu'elle donne avec l'azotate mercurique.)

Si l'on abandonne pendant longtemps une solution ammoniacale de phloroglucine à l'air, en renouvelant de temps en temps l'ammoniaque, la phloramine, qui se forme d'abord disparaît, et par l'évaporation spontanée du liquide il reste finalement une masse noire soluble dans l'ammoniaque et qu'on peut précipiter de sa solution ammoniacale par les acides.

M. Hlasiwetz propose pour les corps décrits les formules rationnelles suivantes :

Phloroglucine	$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^6H^5\cancel{O}^2\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}$
Phloramine	$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^6H^5\cancel{O}^2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$
Chlorhydrate de phloramine	$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^6H^5\cancel{O}^2,H^3Az\\ Cl\end{matrix}\right\}$
etc.	etc.

M. Hesse admet le même radical $\cancel{C}^6H^5\cancel{O}^2$ pour la quinonamide, l'acide quinique et l'acide carbohydroquinonique. On pourrait aussi présumer une relation entre la phloroglucine et l'acide oxyphénique $\cancel{C}^6H^6\cancel{O}^2$. La quinone $\cancel{C}^6H^4\cancel{O}^2$ enfin ne diffère que par les éléments de l'eau de la phloroglucine; cependant en traitant cette dernière substance avec l'acide phosphorique anhydre on n'obtient pas de la qui-

Digitized by Google

none. On n'a pas non plus pu obtenir un corps du groupe quinonique en soumettant la phloroglucine à diverses actions oxydantes.

Quant à la phloridzéïne, l'auteur croit qu'elle ne renferme peut-être plus le radical du glucose contenu dans la phloridzine. Il se pourrait que la phloridzéïne fût un produit d'oxydation des amides conjuguées de l'acide phlorétique et de la phloroglucine.

La phlorétine paraît avoir la formule

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C^9H^8O} \\ C^6H^5O^2,H\end{matrix}\right\}O^2.$$

Une expérience tendant à préparer artificiellement la phlorétine en combinant l'acide phlorétique avec la phloroglucine n'a pas fourni de la phlorétine, mais bien un nouveau corps, dont la formation est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Phloroglucine.}}{4C^6H^6O^3} + \underset{\text{Acide phlorétique.}}{C^9H^{10}O^3} - H^2O = C^{33}H^{32}O^{14} = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C^9H^8O} \\ (C^6H^5O^2)^4 \\ H^4\end{matrix}\right\}O^5.$$

Cette substance est obtenue en fondant ensemble l'acide phlorétique et la phloroglucine. Elle est cristalline; sa solution aqueuse est neutre; avec le sesquichlorure de fer elle produit une coloration violette.

Recherches sur le galbanum, par **M. P. MOESSMER** (1).

Les recherches suivantes ont été exécutées au laboratoire de M. Hlasiwetz par M. Mössmer.

Si l'on distille du galbanum concassé en morceaux avec de l'eau, on obtient environ 7 $_0/^0$ d'une huile qui, séchée et rectifiée à plusieurs reprises, montre un point d'ébullition constant à 160°-161°. Densité = 0,8842 à 9°. Cette huile dévie à droite le plan de polarisation. Pouvoir rotatoire = 0,1857. Indice de réfraction = 1,4542. Sa composition est exprimée par la formule $C^{10}H^{16}$. Elle forme comme les autres membres isomères de ce groupe une combinaison cristalline avec l'acide chlorhydrique.

Le résidu de la distillation du galbanum avec l'eau consiste en une masse résineuse, et en une liqueur trouble qui contient en solution des principes gommeux et extractifs. On fait bouillir la masse résineuse avec un lait de chaux, on filtre, et l'on précipite dans la liqueur filtrée la résine par l'acide chlorhydrique. Cette résine est soluble dans l'al-

(1) *Sitzungsberichte der K. Academie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIII, p. 477. Mars 1861; et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 257. Septembre 1861.

Digitized by Google

cool, dans l'éther, et partiellement dans le sulfure de carbone. On n'a pas réussi à obtenir cette substance ou l'un de ses dérivés à l'état cristallin. Si l'on chauffe à 100°, dans un tube scellé, sa dissolution alcoolique, après l'avoir saturée par l'acide chlorhydrique, on obtient de l'*ombelliférone* (1) comme produit de décomposition.

MM. Zwenger et Sommer ont démontré antérieurement que l'ombelliférone se trouve parmi les produits de la distillation sèche du galbanum. Si l'on soumet la résine, qui ne constitue que de la résine de galbanum purifiée, à la distillation sèche, on obtient, indépendamment d'un peu d'eau, une huile bleu verdâtre d'une odeur aromatique, qui laisse déposer au bout de quelque temps des cristaux abondants d'ombelliférone. On les sépare de l'huile en les dissolvant dans l'eau bouillante, et on purifie le produit par une nouvelle cristallisation. Les cristaux blancs d'ombelliférone offrent une composition exprimée par la formule $\cancel{C}^6H^4\cancel{O}^2$. Par l'action du brome sur ce corps, on obtient l'ombelliférone bromée $\cancel{C}^6H^2Br^2\cancel{O}^2$, substance cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant.

L'huile bleu verdâtre, dont on a séparé les cristaux d'ombelliférone, est purifiée par des lavages à l'eau bouillante, puis à la potasse très-étendue, qui enlève les dernières traces d'ombelliférone. On lave finalement encore à l'eau, et on sèche l'huile dans un courant d'air à 110°. Après deux rectifications successives, elle se présente avec une couleur bleu d'azur magnifique et une odeur aromatique ; elle est soluble dans l'alcool et insoluble dans les alcalis. Le sesquichlorure de fer en solution alcoolique la colore en vert clair, l'acide azotique en orange, l'acide sulfurique en brun-jaune. Le brome la résinifie en dégageant de l'acide bromhydrique. Elle s'épaissit dans un mélange réfrigérant sans d'ailleurs se solidifier. Point d'ébullition = 289°. Sa composition correspond à la formule

$$\cancel{C}^{20}H^{30}\cancel{O} \text{ ou } \left.\begin{matrix}\cancel{C}^{20}H^{29}\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}.$$

En traitant cette substance avec du potassium ou du sodium, on obtient une huile incolore qui montre un point d'ébullition constant à 254°, et qui se dissout dans l'alcool absolu, l'éther et le sulfure de carbone. Le sesquichlorure de fer ne l'altère pas, le brome l'attaque d'une manière énergique. L'analyse de ce corps a conduit à la formule

$$\cancel{C}^{20}H^{30} \text{ ou } \left.\begin{matrix}\cancel{C}^{20}H^{29}\\ H\end{matrix}\right\}$$

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 567.

Digitized by Google

L'huile bleue distillée sur de l'acide phosphorique anhydre est décolorée rapidement; on obtient une huile jaunâtre bouillant à 250°-253°, dont la composition est exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix}\text{C}^{20}\text{H}^{29}\\ \text{C}^{20}\text{H}^{29}\end{matrix}\right\}\text{O}$$

On voit que l'huile bleue, le produit de l'action du sodium et celui de l'acide phosphorique anhydre se trouvent dans les relations d'un alcool à son hydrure et à son éther.

M. Hlasiwetz fait un rapprochement entre l'huile bleue du galbanum et l'huile essentielle de camomille également bleue, en faisant remarquer que les résultats de M. Bornträger, obtenus par l'analyse de cette dernière substance, s'accordent approximativement avec la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{32}\text{O}^{2}$, qui ne se distingue de celle de l'huile de galbanum que parce qu'elle contient encore H^{2}O en plus (1).

(1) La formule $\text{C}^{20}\text{H}^{32}\text{O}^{2}$ n'est plus admissible pour l'huile essentielle de camomille dès qu'on admet les résultats des analyses de M. Bizio (*Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 457). M. Bizio déduit de ses analyses la formule $5\text{C}^{10}\text{H}^{16},3\text{HO}$ pour l'huile de camomille, et la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ pour le carbure d'hydrogène, qui prend naissance par l'action de l'acide phosphorique anhydre; les relations de composition avec l'huile bleue de galbanum disparaissent alors. Il est bon de remarquer cependant que les résultats de M. Bizio s'accordent à peu près avec les formules $\text{C}^{20}\text{H}^{30}$ pour le carbure d'hydrogène, et $5\text{C}^{20}\text{H}^{30},6\text{H}^{2}\text{O}$ pour l'huile de camomille, comme on le voit par le tableau suivant :

	$\text{C}^{10}\text{H}^{16}$	Expérience.	$\text{C}^{20}\text{H}^{30}$	$5\text{C}^{10}\text{H}^{16},3\text{H}^{2}\text{O}$	Expérience.	$5\text{C}^{20}\text{H}^{30},6\text{H}^{2}\text{O}$
C	88,24	88,46	88,89	81,74	82,16	82,30
H	11,76	11,56	11,11	11,72	11,43	11,11

Sans vouloir attribuer une trop grande valeur à ces formules, je rappellerai cependant que, d'après M. Bizio, l'huile essentielle de camomille ne donne pas de combinaison avec l'acide chlorhydrique, tandis que, comme on sait, les autres corps du groupe $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ forment de semblables combinaisons. A. L.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALE.

Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène, par M. C. F. SCHOENBEIN (1).

Action de l'oxygène sur l'ammoniaque sous l'influence du contact des oxydes. A la température ordinaire, l'oxygène inactif se comporte vis-à-vis de l'ammoniaque comme un corps tout à fait indifférent; l'oxygène ozonisé, au contraire, oxyde non-seulement l'hydrogène de l'ammoniaque, mais aussi l'azote, de manière à donner naissance à de l'acide azotique.

D'après d'anciennes expériences de M. Schönbein, la présence de la mousse de platine ou du cuivre métallique très-divisé communique à l'oxygène inactif la propriété de brûler l'ammoniaque et de la transformer en acide azoteux. Ce ne sont pas seulement la mousse de platine et le cuivre métallique qui exercent cette influence. Le protoxyde et le bioxyde de cuivre, et le carbonate du même métal, mis en contact avec une solution d'ammoniaque caustique dans un vase rempli d'oxygène, donnent lieu à la production d'une quantité notable d'azotite d'ammoniaque. C'est même à cette production qu'on doit attribuer la dissolution du bioxyde de cuivre, qui est insoluble dans l'ammoniaque caustique en l'absence de l'air.

On reconnaît la production de l'azotite d'ammoniaque soit au moyen de l'amidon ioduré, additionné d'acide sulfurique étendu, qui constitue un réactif extrêmement sensible pour les azotites, soit au moyen de l'acide permanganique ou du permanganate de potasse, qui, en présence de l'acide sulfurique, sont immédiatement réduits par les azotites. On peut ainsi, lorsqu'on a opéré sur des quantités suffisantes, par exemple sur quelques grammes de protoxyde de cuivre introduits avec 30 ou 40 grammes d'ammoniaque caustique dans un flacon d'un litre rempli d'oxygène, et qu'on a laissé les matières en contact pendant plusieurs jours, traiter la liqueur bleue par la potasse à chaud, de manière à chasser l'ammoniaque, filtrer et évaporer. Le résidu permet de constater facilement toutes les réactions des azotites.

La production de l'azotite d'ammoniaque est beaucoup plus lente avec le bioxyde de cuivre qu'avec le protoxyde et même avec le carbonate.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 231. 1861. Nos 3 et 4.

Digitized by Google

Préparation du protoxyde d'azote par voie humide, par M. H. SCHIFF (1).

Diverses substances, telles que le sulfhydrate d'ammoniaque, le sulfure de potassium, le fer très-divisé et humide, sont capables de transformer le bioxyde d'azote en protoxyde. L'hydrogène à l'état naissant possède un pouvoir analogue; on sait que l'acide azotique très-étendu dégage du protoxyde d'azote lorsqu'on le met en présence du zinc ou du fer métallique. L'acide azotique moyennement concentré fournit au contraire du bioxyde d'azote; mais si l'on ajoute au mélange de l'acide sulfurique étendu, le gaz dégagé est au bout de peu de temps du protoxyde d'azote exempt de bioxyde. L'addition d'acide sulfurique, au lieu d'exalter, comme elle le fait le plus souvent, l'action de l'acide azotique, l'a affaiblie, ce qui ne peut guère s'expliquer que par une réaction de l'hydrogène naissant sur le bioxyde d'azote.

Le mélange de 1 partie en volume d'acide sulfurique concentré avec 1 partie d'acide azotique concentré et 9 à 10 parties d'eau, peut servir très-bien à la préparation du protoxyde d'azote dans un état de pureté assez grande pour les besoins ordinaires. Il est bon de faire passer le gaz à travers un tube rempli de pierre ponce imbibée de sulfate ferreux, pour empêcher qu'il ne reste mélangé avec une petite quantité de bioxyde d'azote.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide hyposulfurique, par M. K. KRAUT (2).

En faisant cristalliser une solution qui renferme équivalents égaux d'hyposulfate de soude et d'hyposulfate de baryte, on obtient, après le dépôt d'une certaine quantité de chacun des deux sels, de gros cristaux limpides, arrondis, renfermant $BaS^2O^6,NaS^2O^6 + 4HO$. Ce sel se conserve bien à l'air.

Les hyposulfates d'argent et de soude sont aussi susceptibles de se combiner et donnent facilement de beaux cristaux paraissant isomorphes avec les sels primitifs, et renfermant

$$AgS^2O^6,NaS^2O^6 + 4HO.$$

On n'est pas parvenu à obtenir des hyposulfates doubles avec les sels

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 84. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 95. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1861.

Digitized by Google

de soude d'un côté, et ceux de plomb, de protoxyde de fer, de potasse, de l'autre, ni avec ceux de cuivre et de baryte ou de chaux. Par contre on a constaté l'existence, signalée par M. Schiff, d'un sel double de baryte et de magnésie.

On n'a pas réussi non plus à préparer des hyposulfates acides. Une solution d'hyposulfate de soude, acidulée par l'acide sulfureux, ayant été abandonnée à l'évaporation à la température de 5°, a laissé déposer de gros cristaux qui se sont transformés, lorsqu'on les a déposés sur du papier, en une foule de petits cristaux d'hyposulfate à 2 molécules d'eau. Les gros cristaux paraissent renfermer 6 molécules d'eau de cristallisation.

L'hyposulfate manganeux a été décrit par M. Marignac comme se présentant sous forme d'un prisme oblique dissymétrique, et comme renfermant 6 molécules d'eau. Par évaporation spontanée, l'auteur a obtenu à plusieurs reprises un sel dont la composition est exprimée par la formule $MnO,S^2O^5 + 3HO$, et dont la forme cristalline appartient au type du prisme rhomboïdal droit. Les axes de la forme primitive sont entre eux dans le rapport de 1 : 1,7978 : 0,8821. La forme dominante est un octaèdre rhomboïdal dont les arêtes culminantes présentent des angles de 90° 32′ et 139° 36′.

L'oxychlorure de phosphore n'agit pas sur les hyposulfates secs. Le perchlorure de phosphore, au contraire, les attaque et donne à la distillation un liquide limpide qui se décompose en présence de l'eau en acide sulfureux, acide chlorhydrique et acide phosphorique. C'est donc un mélange de chlorure de thionyle et d'oxychlorure de phosphore. La réaction est exprimée par l'équation :

$$PCl^5 + 2NaS^2O^6 = 2NaSO^4 + PCl^3O^2 + S^2Cl^2O^2.$$

Sur les phosphates de Fleitmann et Henneberg, par M. H. UELSMANN (1).

D'après Gerhardt (2), les phosphates de Fleitmann et Henneberg seraient des pyrophosphates d'une espèce particulière; le sel $6NaO,4PO^5$, par exemple, ne serait autre chose que le résidu de la calcination d'un pyrophosphate acide $6NaO,2HO,4PO^5$.

Les expériences de M. Uelsmann ne viennent pas à l'appui de l'hypothèse de Gerhardt. Ayant fait fondre ensemble, à une bonne chaleur,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 99. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1860.

(2) *Comptes rendus des travaux de chimie*. 1849, p. 12.

Digitized by Google

76,9 parties de métaphosphate de soude avec 100 parties de pyrophosphate de la même base, pulvérisé le produit après refroidissement et dissous la poudre dans l'eau bouillante, l'auteur a obtenu une solution concentrée qui s'est prise en une masse cristalline lorsqu'on l'a laissé refroidir sur de l'acide sulfurique. Les cristaux sont inaltérables à l'air; ils perdent à la calcination 40,58 d'eau; toute leur eau peut leur être enlevée lorsqu'ils restent exposés pendant un temps suffisant sur l'acide sulfurique. Leur formule est donc bien :

$6NaO,4PO^5 + 36HO$ (1) et non pas $6NaO,2HO,4PO^5 + 34HO$.

La solution aqueuse du sel de soude possède une réaction alcaline qu'elle ne perd pas par une exposition de plusieurs jours à la température du bain-marie. Une ébullition d'une demi-heure a suffi pour lui donner une réaction acide.

Le sel d'argent obtenu par l'action d'un excès d'azotate d'argent sur la solution aqueuse du sel de soude se décompose par le lavage.

Sur les combinaisons du soufre avec les métaux des terres alcalines, par **M. E. SCHOENE** (2).

D'après Berzelius, lorsqu'on fait passer du sulfure de carbone sur de la baryte chauffée au rouge, cette dernière se transforme avec ignition en sulfure de barium et carbonate de baryte. En continuant l'opération et en élevant suffisamment la température, on parvient à décomposer aussi le carbonate de baryte produit, et on obtient finalement du monosulfure de barium avec dégagement d'oxyde de carbone et de vapeur de soufre.

M. Schöne, ayant tenté de réaliser cette expérience avec les carbonates de baryte, de strontiane et de chaux, n'a pas remarqué de décomposition sensible de ces corps, lorsqu'il a fait agir sur eux, au rouge, la vapeur de sulfure de carbone pur. La décomposition a été au contraire facile lorsque le sulfure de carbone était accompagné d'acide carbonique, d'hydrogène, ou d'hydrogène sulfuré. Ce fait s'explique sans peine, puisque les gaz en question décomposent le sulfure de carbone en mettant du soufre en liberté ou bien en donnant naissance à de l'hydrogène sulfuré. Dans l'action de l'hydrogène sur le sulfure de carbone, au rouge, l'auteur a constaté la production d'un gaz doué

(1) On peut regarder ce sel comme un polyphosphate $\left.\begin{matrix}4(P\Theta)''' \\ 6Na\end{matrix}\right\}\Theta^9 + 18H^2\Theta$ appartenant au type condensé $H^{18}\Theta^9$. C. F.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXII, p. 193. 1861. N° 2.

Digitized by Google

d'une odeur pénétrante, désagréable, et qu'il regarde comme un mélange d'hydrogène sulfuré avec le protosulfure de carbone de M. Baudrimont et avec un hydrocarbure obtenu également par ce dernier chimiste.

Les *monosulfures de calcium*, de *barium* et de *strontium* ont été obtenus par l'action d'un mélange d'acide carbonique et de sulfure de carbone sur les carbonates chauffés au rouge. Pour transformer complétement le carbonate de baryte en sulfure de barium, il est nécessaire d'employer le sulfure de carbone en excès relativement à l'acide carbonique.

Le *trisulfure de barium* s'obtient à l'état de pureté lorsqu'on fond ensemble, à une température ne dépassant pas 360°, 2 parties de monosulfure et 1 partie de soufre. Ce corps se présente sous forme d'une masse frittée, d'un jaune verdâtre, fusible vers 400°, et perdant du soufre lorsqu'on le chauffe à une température plus élevée. Il est soluble dans l'eau. La solution s'oxyde rapidement à l'air avec formation d'hyposulfite de baryte. Lorsqu'on la fait évaporer dans le vide, elle laisse déposer des cristaux qui constituent trois combinaisons différentes. La première est l'*hydrate de monosulfure de barium* décrit par M. H. Rose (1), et qui forme des prismes hexagonaux blancs, transparents, très-surbaissés, clivables parallèlement à la base. Cet hydrate renferme $BaS + 6HO$. Les cristaux d'une certaine dimension peuvent être conservés à l'air pendant quelque temps. Lorsqu'on soumet ce corps à la distillation sèche, on voit se dégager une partie de l'eau de cristallisation, pendant qu'une autre partie réagit sur le sulfure et donne lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré et à la formation d'une certaine quantité de sulfate de baryte.

La seconde combinaison se présente en gros cristaux d'un jaune orangé, appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique (Angles : M sur M = 81°, T sur P = 110°), très-altérables à l'air, donnant avec l'eau une solution limpide qui se trouble bientôt. L'acide chlorhydrique produit, dans la solution, un dépôt de soufre, en même temps qu'un dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'auteur attribue à ces cristaux la formule

$$Ba^4S^7 + 25HO \quad \text{ou} \quad 3(BaS,6HO) + (BaS^4,HO) + 6HO.$$

Ils n'ont pas pris naissance, comme on pouvait l'attendre, lorsqu'on a dissous dans du monosulfure de barium environ 1 équivalent de soufre

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. LV, p. 424.

Digitized by Google

et qu'on a évaporé la liqueur. Dans ces conditions, il ne s'est produit que le monosulfure et le tétrasulfure.

Le *tétrasulfure de barium* se dépose dans la solution du trisulfure sous forme de mamelons cristallins d'un rouge orange ressemblant à des fraises. Sa composition est exprimée par la formule BaS^4,HO. En le dissolvant et en évaporant la solution avec précaution dans le vide, on peut l'obtenir en beaux cristaux appartenant au type du prisme rhomboïdal droit. (Angles : Faces M sur M = 77° 34', M sur $b\ ^1/_2$ = 142° 30'.) Les mêmes cristaux prennent naissance lorsqu'on évapore une solution de monosulfure de barium saturée de soufre. L'alcool les précipite de leur dissolution aqueuse. La distillation sèche les décompose; à 105°, ils abandonnent du soufre; vers 200° seulement, de l'hydrogène sulfuré et de l'eau.

Pentasulfure de barium. Une solution de monosulfure de barium saturée à chaud de soufre laisse déposer, par le refroidissement, du soufre octaédrique. Lorsqu'on évapore la liqueur dans le vide, on obtient des cristaux de soufre et de tétrasulfure. La solution froide renferme exactement 5 équivalents de soufre pour 1 équivalent de barium; chaud, il se dissout une proportion de soufre un peu plus grande L'auteur admet que la liqueur contient du pentasulfure de barium, corps très-instable, ne pouvant exister qu'en dissolution et se scindant, par la simple évaporation, en soufre et tétrasulfure.

Sur la composition de l'outremer bleu, par **M. Ad. BOECKMANN** (1).

Analyse de quatre échantillons d'outremer ;

	(1)	(2)	(3)	(4)
Alumine	28,82	29,32	25,88	26,79
Silice	38,89	37,64	37,96	36,77
Sodium	16,09	14,14	18,74	17,66
Soude	3,11	3,83	4,37	3,20
Soufre (*a*)	2,08	2,00	2,38	2,22
Soufre (*b*)	7,51	8,21	10,00	9,07
Résidu (argile blanche)	2,90	4,31	0,94	3,79
	99,40	99,45	100,27	99,50

Le soufre (*a*) est celui qui se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré lorsqu'on traite l'outremer par un acide. Les analyses précédentes s'accordent assez bien avec la formule proposée par M. Breunlin (2), qui re-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 212. [Nouv. sér., T. XLII.] Mai 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCVII, p. 295.

Digitized by Google

garde l'outremer comme la combinaison d'un silicate voisin, par sa composition, de la néphéline avec du pentasulfure de sodium

$$2[2NaO,SiO^3 + 2Al^2O^3,2SiO^3] + NaS^5.$$

D'après les réactions de l'outremer et d'après son mode de production, on ne peut pas admettre avec M. Willkens (1) qu'une partie du soufre s'y trouve contenu à l'état d'hyposulfite de soude.

La transformation de l'outremer vert en outremer bleu, par l'action des oxydants et des chlorurants, conduit à la même conclusion. Lorsqu'on fait passer du chlore sur de l'outremer vert doucement chauffé, celui-ci se transforme en outremer bleu sans qu'il se forme du chlorure de soufre. Il se produit du chlorure de sodium qui peut être enlevé par le lavage. Un excès de chlore ne détruit pas la couleur bleue. Par contre, un courant d'hydrogène passant à chaud sur de l'outremer bleu lui enlève sa couleur; il se dégage en même temps de l'hydrogène sulfuré.

Sur quelques nouvelles combinaisons du cérium, par M. L. Th. LANGE (2).

Les divers sels étudiés par l'auteur ont été préparés à l'aide de l'oxyde céroso-cérique, qu'il a obtenu en traitant la cérite de Suède par le procédé de M. Holzmann, que nous avons décrit précédemment (3).

L'oxyde céroso-cérique, sec et en poudre, lorsqu'on le projette dans une atmosphère de gaz hydrogène sulfuré, s'échauffe au point d'enflammer le gaz et se transforme en un mélange de protoxyde et de sulfure de cérium. Cette réaction est si énergique qu'un tube rempli d'oxyde céroso-cérique ne laisse passer un courant d'hydrogène sulfuré qu'après la décomposition complète de l'oxyde. La proportion de sulfure de cérium formée n'est toutefois pas constante.

Le mélange de protoxyde et de sulfure de cérium, qui prend naissance par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde céroso-cérique, éprouve une transformation inverse lorsqu'on le met en présence de l'oxygène. Si la matière est en poudre fine, il se produit une vive ignition, et dans tous les cas, il se forme de l'oxyde céroso-cérique, avec dégagement d'acide sulfureux. La réaction a lieu même en présence de l'eau.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCIX, p. 21.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 129. 1861. Nos 3 et 4.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 241.

Digitized by Google

Lorsqu'on dissout dans l'acide sulfurique l'oxyde céroso-cérique, on obtient un liquide d'un jaune rougeâtre, possédant des propriétés oxydantes très-énergiques et capable de transformer instantanément, même dans les solutions les plus étendues, le protoxyde de fer en peroxyde, le ferrocyanure de potassium en ferricyanure, et de mettre en liberté l'iode de l'iodure de potassium. Cette liqueur pourra trouver un emploi dans l'analyse volumétrique, d'autant plus qu'elle garde son titre mieux que les solutions de permanganate de potasse. Il faut seulement avoir soin d'empêcher, par l'addition d'une quantité suffisante d'acide, la formation d'un sel basique.

Iodure céreux. L'oxyde céroso-cérique desséché se dissout facilement dans l'acide iodhydrique avec mise en liberté d'une certaine quantité d'iode. Si l'on transforme cet iode en acide iodhydrique au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, et si l'on évapore la liqueur en présence d'un excès d'oxyde et en maintenant le courant de gaz, on obtient une solution d'iodure céreux parfaitement incolore, brunissant à l'air, mais donnant, sur l'acide sulfurique, des cristaux minces, incolores et transparents, qui attirent l'humidité de l'air et se transforment en un liquide brun.

Ce sel a donné à l'analyse des nombres s'accordant avec la formule

$$CeI + 6HO \text{ (1)}.$$

Chlorure céreux. En traitant l'oxyde céroso-cérique par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide ferrocyanhydrique, on a obtenu un sel incolore et d'une forme cristalline différente de celle du sel préparé par simple dissolution de l'oxyde salin dans l'acide chlorhydrique. La composition de ce chlorure est exprimée par la formule $2CeCl + 9HO$.

Le sulfate donne, avec le ferrocyanure de potassium, un précipité blanc qui bleuit légèrement à l'air. Ce précipité devient pyrophorique lorsqu'on le dessèche, et brûle à l'air en laissant un résidu de peroxyde de fer et d'oxyde céroso-cérique.

Azotate céreux. Lorsqu'on dissout de l'oxyde céroso-cérique dans l'acide azotique, en présence de substances réductrices, comme l'alcool, on obtient après filtration une liqueur incolore qui, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline déliquescente, d'une légère couleur rosée.

Séchée sur l'acide sulfurique et sur le chlorure de calcium, elle renferme

$$CeO,AzO^5 + 4HO.$$

(1) L'auteur a admis pour l'équivalent du cérium la valeur $Ce = 46$, $H = 1$.

Digitized by Google

Azotate céroso-potassique. En concentrant une liqueur renfermant à la fois de l'azotate de potasse et de l'azotate céreux, on voit se former de petits cristaux brillants qui contiennent à la fois du cérium et du potassium, mais dont la composition n'est pas constante.

Azotate céroso-magnésique. En dissolvant, en présence de l'alcool, équivalents égaux d'oxyde céroso-cérique et de magnésie dans de l'acide azotique, on obtient un sel double, d'une légère couleur rose, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il se présente en gros cristaux perdant une partie de leur eau à 110° et le reste à 200°, et fondant alors en une masse vitreuse.

Sa composition est exprimée par la formule

$$MgO,AzO^5 + CeO,AzO^5 + 8HO.$$

Azotate céroso-manganeux $CeO,AzO^5 + MnO,AzO^5 + 8HO$. Ce sel peut être obtenu en très-beaux cristaux d'un rose tendre.

Les azotates doubles, formés avec le *protoxyde de cobalt*, le *protoxyde de nickel* et l'*oxyde de zinc*, possèdent une composition analogue à celle des deux sels précédents, et cristallisent comme eux en tables hexagonales régulières; ils renferment la même quantité d'eau de cristallisation. Le premier ne peut être obtenu cristallisé que par évaporation sur l'acide sulfurique; ses cristaux sont bruns, ou rouge de rubis lorsqu'ils sont de petite dimension. Ils sont déliquescents à l'air, et efflorescents sur l'acide sulfurique. Les deux derniers azotates cristallisent au contraire facilement en beaux cristaux vert émeraude, pour le sel de nickel, et entièrement incolores pour le sel de zinc.

Les solutions de ces azotates doubles présentent à un haut degré le phénomène de la sursaturation.

L'auteur a préparé encore le *platino-cyanure céreux*, pour lequel il a trouvé des résultats qui s'accordent avec ceux déjà publiés par M. Gudnowitz (1).

L'*acétate céreux* $C^4H^3CeO^4 + HO$, préparé avec l'acétate de baryte et le sulfate céreux, cristallise par évaporation en petites aiguilles rayonnées. Il est moins soluble dans l'eau à chaud qu'à froid; 100 centimètres cubes d'une solution saturée à 27°,6 renferment 26gr,15 du sel hydraté; 100 centimètres cubes d'une solution saturée à 95° n'en renferment plus que 17gr,86.

Acétate céroso-cérique. Le sulfate céroso-cérique, décomposé complétement par une solution d'acétate de baryte, fournit une liqueur jaune

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 317.

Digitized by Google

qui peut être évaporée jusqu'à un certain degré de concentration sans que l'acide acétique réduise l'oxyde céroso-cérique ; une fois ce degré dépassé, l'oxyde se réduit et la liqueur devient incolore.

Sur l'oxyde de chrome magnétique, par **M. A. GEUTHER** (1).

M. Wöhler a publié, il y a quelque temps, des observations intéressantes sur un oxyde de chrome magnétique (2) qui prend naissance lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide chlorochromique dans un tube chauffé un peu au-dessous de la température rouge. Ce produit formait des croûtes amorphes, noires, brunes par transparence dans les parties minces. M. Geuther est parvenu à l'obtenir en cristaux se distinguant par leur couleur violacée du sesquioxyde de chrome ordinaire. Il a suffi pour cela de bien ménager la température ; dans les endroits trop fortement chauffés, il se forme aussi du sesquioxyde de chrome, et dans ceux où la température est restée trop basse, on trouve une masse noire ou brune renfermant une certaine quantité d'acide chromique.

Les croûtes cristallines, qui possèdent un vif éclat et des reflets violacés, se distinguent par une forte action sur l'aiguille aimantée. En les séparant aussi bien que possible du sesquioxyde de chrome, soit par triage, soit par lévigation, soit au moyen du barreau aimanté, on a obtenu des substances qui, chauffées fortement à l'air, ont éprouvé une perte s'élevant de 5 à 6,5 % de leur poids, et se sont transformées en oxyde vert non magnétique.

L'oxyde magnétique renferme donc plus d'oxygène que le sesquioxyde, et d'après les pertes de poids constatées, on pourrait lui attribuer la formule Cr^5O^9.

Lorsqu'on a fait passer au rouge sombre de l'oxygène sur du sesquioxyde ou de l'hydrate de sesquioxyde, on n'a obtenu qu'un résultat douteux, quoiqu'il semble y avoir eu fixation d'oxygène. En chauffant dans les mêmes conditions de l'acide chromique pur, on a produit une masse noire ayant une certaine action sur le barreau aimanté.

L'oxyde magnétique cristallisé est un corps très-stable ; en cristaux il est très-difficilement transformé complétement par la calcination en oxyde vert. Sa poudre est noire. Il est insoluble dans tous les acides, même dans un mélange d'acides fluorhydrique et azotique. Les alcalis

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 61. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1861.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 485.

Digitized by Google

caustiques bouillants le décomposent lentement en acide chromique et oxyde de chrome. Cette transformation est rapide avec les hydrates alcalins en fusion. La densité de l'oxyde magnétique est de 4,0; elle est intermédiaire entre celle de l'acide chromique et celle du sesquioxyde de chrome.

On n'est pas parvenu à déterminer sa forme cristalline, qui paraît être un prisme à base rhombe.

Dans le cours de ses recherches, l'auteur a observé les deux faits suivants : le chlorure de chrome violet, chauffé avec de l'acide chromique, réagit sur ce dernier en donnant naissance à du sesquioxyde de chrome et à de l'acide chlorochromique.

Le chlorure de chrome violet, introduit dans du bichromate de potasse en fusion, s'y dissout tranquillement; il ne se dégage du chlore que lorsqu'on élève la température. Dans la masse refroidie, on trouve de l'oxyde vert de chrome, et la combinaison connue d'acide chlorochromique avec le chromate de potasse neutre (chromate de chlorure de potassium). Cette dernière cristallise après le dépôt de bichromate de potasse dans la liqueur, qu'on obtient en reprenant la masse par de l'eau acidulée avec de l'acide acétique.

La réaction peut être représentée par l'équation :

$$3(KO,2CrO^3) + Cr^2Cl^3 = Cr^2O^3 + [CrCl^3,2CrO^3 + 3(KO,CrO^3)],$$

Sur les procédés de préparation et de dosage de l'acide molybdique, par **M. A. DE WICH** (1).

L'auteur a étudié les divers procédés proposés pour la préparation de l'acide molybdique et pour son dosage. La méthode de préparation à laquelle il donne la préférence est celle indiquée par M. Elbers (2), et qui consiste à traiter le plomb molybdaté, en poudre fine, par 1,25 fois son poids d'acide sulfurique concentré, en chauffant le mélange jusque vers le point d'ébullition de l'acide. Lorsque la réaction est terminée, on mélange avec précaution la masse encore chaude avec de l'eau; il se produit un dépôt de sulfate de plomb, qui doit être d'un blanc pur lorsque l'action de l'acide sulfurique sur le molybdate de plomb a été épuisée. La liqueur surnageante, d'une couleur bleue, renferme l'acide molybdique et un oxyde intermédiaire du molybdène. On l'évapore avec addition d'une certaine quantité d'a-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 43. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXXIII, p. 222.

Digitized by Google

cide azotique. L'acide molybdique qui se dépose en croûtes, et qu'on lave avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, n'est pas encore entièrement pur. On peut le purifier en le dissolvant dans du carbonate de soude, filtrant, évaporant à sec et calcinant le résidu avec la moitié de son poids de sel ammoniac. Il reste dans le creuset du sel marin, du molybdène renfermant de l'azote et de l'oxyde de molybdène. On lave ce mélange, et on transforme le résidu en acide molybdique par digestion avec l'acide azotique.

En étudiant les procédés de dosage de l'acide molybdique à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfhydrique, l'auteur a fait la remarque importante que la solution aqueuse de molybdate d'ammoniaque n'est précipitée par ces réactifs que lorsqu'on la fait bouillir pendant quelque temps.

On a obtenu d'assez bons résultats de quelques essais entrepris pour doser l'acide molybdique à l'état de molybdate de baryte, en précipitant une solution ammoniacale d'acide molybdique par le chlorure de barium, ou bien en fondant du molybdate de soude avec du chlorure de barium, et en reprenant par l'eau bouillante, ajoutant ensuite à la solution un égal volume d'alcool à 80° C., recueillant le précipité sur un filtre pesé et lavant avec de l'alcool à 40° C.

Pour les résultats numériques indiquant le degré de précision des diverses méthodes, nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Moyens de reconnaître la présence de l'acide sulfureux gazeux en petite quantité, par **M. H. SCHIFF** (1).

On peut reconnaître la présence de petites quantités d'acide sulfureux dans des masses considérables de gaz au moyen d'une solution d'acide iodique additionnée d'amidon. Quelquefois pourtant la coloration bleue produite d'abord disparaît ensuite par suite de l'action de l'acide sulfurique sur l'iode.

Un autre réactif très-sensible de l'acide sulfureux est une solution

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 91. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1861.

Digitized by Google

aqueuse d'azotate mercureux. L'acide sulfureux en sépare instantanément du mercure à l'état métallique. Le moyen le plus commode de se servir de cette réaction consiste à mouiller une bande de papier avec une solution du sel, et à introduire la bande dans le gaz où l'on soupçonne la présence de l'acide sulfureux. Il est bon de s'assurer d'abord, au moyen d'un papier imbibé d'acétate de plomb, si le mélange gazeux ne renferme pas d'hydrogène sulfuré.

Procédé de dosage de l'oxygène applicable particulièrement aux combinaisons oxygénées de l'azote,
par **MM. PETERSEN et DE RICHTER** (1).

On décompose les combinaisons oxygénées de l'azote en amenant leurs vapeurs, dans une atmosphère d'acide carbonique, sur du cuivre réduit chauffé au rouge, ou simplement en les chauffant avec du cuivre réduit dans un courant d'acide carbonique (2). L'oxygène fixé sur le cuivre est dosé soit en remplaçant le courant d'acide carbonique par un courant d'hydrogène, et en recueillant l'eau produite dans un tube à chlorure de calcium, soit en introduisant, après refroidissement, le contenu du tube dans de l'acide chlorhydrique bouillant. Pour 1 molécule d'oxyde de cuivre mise en présence de l'acide, il se dissout 2 atomes de cuivre à l'état de protochlorure. On filtre, on lave à l'acide chlorhydrique; on tranforme à l'aide de l'acide azotique le protochlorure de cuivre en bichlorure, et on dose le cuivre soit par la potasse, soit par les procédés volumétriques.

CHIMIE ORGANIQUE.

Production du sesquichlorure de carbone par l'action du chlore s l'acide butyrique, par **M. A. NAUMANN** (3).

En faisant agir le chlore sur l'acide butyrique, sous l'influence d'un beau soleil, d'abord à froid, puis plus tard à l'aide d'une douce cha-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 79. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1861.

(2) Ce procédé est bien connu et décrit dans les ouvrages de chimie. — Voir Regnault, *Cours élémentaire de Chimie*, 2e édit., T. I, p. 175. A. W.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 120. [Nouv. sér., T. XLIII.] Juillet 1861.

Digitized by Google

leur, on a vu le col de la cornue se recouvrir d'un sublimé cristallin. Le liquide visqueux restant dans la panse a laissé déposer des cristaux par refroidissement.

Ces derniers, comme le sublimé, n'étaient autre chose que du sesquichlorure de carbone C^2Cl^6, qui a été obtenu pur après plusieurs cristallisations dans l'éther.

Point de fusion : 160° environ. Point d'ébullition : 182°.

Note sur la phlorétine, par **MM. O. SCHMIDT et O. HESSE** (1).

Si l'on met en suspension dans de l'éther de la phlorétine réduite en poudre fine et si l'on ajoute au mélange du brome jusqu'à refus, en aidant la fin de la réaction par une douce chaleur, on obtient un produit qui, lavé à l'eau bouillante et repris ensuite par l'alcool chaud, cristallise par le refroidissement en petites aiguilles d'un jaune pâle. Ces aiguilles constituent la *phlorétine quadribromée* $C^{15}H^{10}Br^4O^5$. Ce corps est fusible entre 205 et 210°, et se colore en rouge à cette température en se décomposant. Il est insoluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'alcool bouillant, assez soluble dans l'éther. L'eau de chaux le colore en violet à l'ébullition ; il se produit en même temps une substance amorphe également colorée en violet.

La quadribromophlorétine s'obtient aussi par l'action du brome sur la phloridzine.

Un excès de brome décompose la phlorétine et donne naissance à des corps cristallisables en aiguilles qui paraissent être des mélanges de divers produits de substitution bromés de la phloroglucine.

Préparation du mercaptan au moyen de l'éther acétique, par M. H. SCHIFF (2).

En chauffant ensemble au bain-marie de l'éther acétique, de l'alcool et du sulfure de potassium dans un tube scellé, pendant une journée, on a obtenu un liquide possédant l'odeur et les propriétés du mercaptan. Le foie de soufre, employé à la place du sulfure de potassium, a donné un résultat analogue. Le produit renfermait peut-être une petite quantité de sulfure d'éthyle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 103. [Nouv. sér., T. XLIII.] Juillet 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 90. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1861.

Digitized by Google

Sur l'acide diamylphosphorique, par M. K. KRAUT (1).

Lorsqu'on fait agir du phosphore sur de l'alcool amylique tenant du brome en dissolution on obtient, outre le bromure d'amyle, une autre combinaison organique dont M. Fehling a déjà signalé la production dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool amylique, savoir l'acide diamylphosphorique.

Pour isoler ce corps, la réaction du brome et du phospore sur l'alcool amylique étant terminée, on lave le mélange avec de l'eau, puis on traite le liquide huileux restant par une solution de carbonate de soude qui dissout l'acide diamylphosphorique. On fait bouillir cette dissolution après l'avoir séparée du bromure d'amyle, et on la sursature par l'acide sulfurique étendu; il se sépare des gouttes huileuses qu'on dissout au moyen d'une certaine quantité d'éther. La couche éthérée, lavée à l'eau et évaporée, laisse un résidu qui n'est autre chose que l'acide diamylphosphorique souillé encore par une certaine quantité d'une matière étrangère inconnue, dont on ne peut le débarrasser qu'en faisant cristalliser à plusieurs reprises ses sels.

M. Fehling avait dit que l'acide libre se décompose lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau : M. Kraut n'a remarqué aucune décomposition dans ces circonstances.

Le *diamylphosphate de chaux* se présente en longues aiguilles blanches soyeuses qui se réduisent, par la dessiccation, en une masse papyracée et pouvant être chauffée à 180° sans altération. Il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. 100 parties d'eau à 18° dissolvent 1,605 du sel, et 100 parties d'eau à 100° seulement 0,873 parties. Qu'il se dépose à froid ou à chaud, sa composition est toujours représentée par la formule $2C^{10}H^{11}O,CaO,PO^5$.

Le *sel de baryte* est également moins soluble à chaud qu'à froid.

Celui de *magnésie* se dépose en aiguilles asbestiformes, lorsqu'on chauffe sa solution saturée à froid. Ces aiguilles fondent en une masse molle, d'un aspect gras, dès qu'on les sépare de leurs eaux-mères.

Il existe deux *diamylphosphates d'argent*, l'un acide,

$$2C^{10}H^{11}O,AgO,PO^5 + 2C^{10}H^{11}O,HO,PO^5,$$

qui s'obtient en dissolvant l'oxyde d'argent encore humide dans l'acide diamylphosphorique, l'autre, neutre, $2C^{10}H^{11}O,AgO,PO^5$, qui prend

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 102. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1861.

Digitized by Google

naissance lorsqu'on décompose une solution de sulfate d'argent par une quantité correspondante de diamylphosphate de baryte.

Les diamylphosphates, soumis à la distillation sèche, ne se décomposent qu'à une température très-élevée; il passe à la distillation un liquide limpide, consistant principalement en amylène, et il reste dans la cornue un métaphosphate souillé par une petite quantité de charbon.

Sur les produits de la distillation de l'huile de ricin avec l'hydrate de soude, par **M. T. PETERSEN** (1).

D'après l'auteur, les produits que l'on obtient en distillant l'huile de ricin avec l'hydrate de soude sont de l'alcool œnanthylique comme l'admet M. Städeler (contrairement à l'opinion de M. Bouis), et un corps $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}^2$ qu'on peut regarder comme de l'aldéhyde œnanthylique méthylée.

Le ricinolate de soude ayant été distillé par petites portions avec un excès d'hydrate de soude, les parties passées à la distillation entre 170 et 180° ont été rectifiées sur de l'hydrate de la potasse, lavées et agitées avec une solution concentrée de bisulfite de soude. Le mélange s'est pris en une bouillie épaisse qu'on a exprimée, puis lavée à l'éther à plusieurs reprises. Les liqueurs éthérées, séparées par filtration de la partie solide, ont été distillées pour chasser l'éther; ensuite le résidu a été de nouveau traité par le bisulfite de soude, aussi longtemps qu'il s'est formé un dépôt gélatineux. L'huile qui restait après cette opération a été rectifiée sur une petite quantité d'hydrate de potasse, lavée à l'eau et desséchée. Elle bouillait d'une manière constante à la température de 178°,5, était plus visqueuse que le produit brut d'où on l'avait extraite, ne possédait qu'une faible odeur, ne s'acidifiait pas à l'air. Sa composition et sa densité de vapeur s'accordaient avec la formule $\text{C}^7\text{H}^{16}\text{O}^2$, qui est celle de l'*alcool œnanthylique*.

Avec cet alcool on a préparé de l'*œnanthylsulfate de baryte*

$$\left.\begin{matrix}\text{C}^7\text{H}^{15}\text{S}^2\text{O}^6\\ \text{Ba}\end{matrix}\right\}\text{O}^2 + \text{Aq.} \quad (2)$$

par l'action de 2 parties d'alcool sur 1 partie d'acide sulfurique concentré. Ce sel constitue de petites écailles blanches, nacrées, d'une sa-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 69. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1861.

(2) $\text{C} = 12$, $\text{H} = 1$, $\text{O} = 8$.

Digitized by Google

veur amère, très-solubles dans l'eau. Sa solution se décompose lorsqu'on l'évapore à une température trop élevée.

Le perchlorure de phosphore réagit très-énergiquement sur l'alcool œnanthylique et fournit du *chlorure d'œnanthyle*, $\overline{C}^7H^{15}Cl$, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, bouillant à 175°, et répandant une agréable odeur de fruits. Sa densité est de 0,9983 à 15°.

Chloroplatinate d'œnanthylamine $\left.\begin{matrix}\overline{C}^7H^{15}\\H^3\end{matrix}\right\}AzCl,PtCl^2$. Ce corps a été obtenu en chauffant au bain d'huile de l'iodure d'œnanthyle (bouillant à 192°) saturé d'ammoniaque, en traitant l'iodhydrate ainsi préparé par l'oxyde d'argent, puis la base mise en liberté par l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine. Il forme des lamelles d'un jaune clair assez solubles dans l'eau.

L'éther œnanthyl-éthylique $\left.\begin{matrix}\overline{C}^7H^{15}\\\overline{C}^2H^5\end{matrix}\right\}O^2$ a pris naissance par l'action du sodium sur l'alcool œnanthylique et sur l'iodure d'éthyle.

Méthyl-œnanthol. La combinaison formée par le bisulfite de soude avec une partie du produit de la distillation du ricinolate de soude, décomposée par l'eau bouillante, a fourni une huile qui a été de nouveau traitée par le bisulfite de soude; le produit solide, lavé à l'éther, a été décomposé par l'eau bouillante, et ainsi de suite à plusieurs reprises. On a obtenu de la sorte du *bisulfite de méthyl-œnanthylsodium* en lamelles blanches, nacrées, grasses au toucher, d'où l'on a retiré du méthyl-œnanthol formant un liquide incolore, mobile, d'une odeur aromatique, bouillant à 172°.

On a préparé aussi le *bisulfite* de *méthyl-œnanthol-ammonium*. En oxydant le méthyl-œnanthol avec précaution, on obtient, comme produit principal, l'acide *œnanthylique*, avec une certaine quantité d'acide *caprylique* et des traces d'autres acides gras. Cette oxydation peut se faire à l'aide de l'acide azotique moyennement concentré : on la commence à la température du bain-marie et on la modère ensuite en refroidissant convenablement. On lave avec un peu d'eau le liquide huileux obtenu, on le neutralise par le carbonate de baryte, et on fait cristalliser la dissolution. A chaud, il se sépare d'abord une petite quantité de caprylate de baryte en écailles et en cristaux grenus insolubles dans l'alcool. L'œnanthylate de baryte se dépose ensuite par le refroidissement sous forme de lamelles brillantes, solubles dans l'alcool.

Digitized by Google

Note sur la cholestérine, par M. PLANER (1).

Désireux de jeter quelque lumière sur le rôle chimique que joue la cholestérine, et guidé par une hypothèse de Gerhardt (2), d'après laquelle ce corps serait une espèce d'alcool, M. Planer a étudié l'action qu'exerce sur lui le perchlorure de phosphore. La publication de la note de M. Berthelot : *Sur plusieurs alcools nouveaux* (3), l'a arrêté dans son travail. Toutefois le *chlorure de cholestéryle*, qu'il a obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur la cholestérine, paraît être très-différent de la combinaison préparée par M. Berthelot en chauffant la cholestérine avec de l'acide chlorhydrique dans un tube scellé.

Le perchlorure de phosphore réagit d'une manière assez vive sur la cholestérine à la température ordinaire, et donne une substance brune, sirupeuse, qui se prend bientôt en cristaux, et qu'il est facile de purifier en l'exprimant entre des doubles de papier joseph, en les lavant à l'eau bouillante et en les faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool et dans l'éther. Par évaporation lente d'une solution alcoolique, le chlorure de cholestéryle se dépose en cristaux aciculaires peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther, ne renfermant pas d'eau de cristallisation, et présentant une composition qui répond à la formule $C^{52}H^{43}Cl$.

Ce chlorure est très-stable et n'est pas décomposé par l'ébullition avec une solution concentrée de potasse caustique.

Il fond vers 100° et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline.

Combinaisons de la glycérine avec les acides de l'arsenic, par M. H. SCHIFF (4).

Lorsqu'on chauffe équivalents égaux de glycérine et d'acide arsénieux pulvérisé, on obtient un liquide huileux qui se solidifie par le refroidissement, et qui forme à 0° une masse analogue à de la gélatine. Cette masse est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et ne s'émulsionne pas avec le suc pancréatique. La solution aqueuse est neutre et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 25. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1861.

(2) *Traité de chimie organique*, T. III, p. 739.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 461.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 86. [Nouv. sér., T. XLII.] Avril 1861.

Digitized by Google

ne décompose pas le carbonate de chaux. On peut regarder ce corps comme une combinaison neutre d'acide arsénieux et de glycérine

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\As\end{matrix}\right\}O^3.$$

Une ébullition prolongée en sépare de l'acide arsénieux en cristaux.

L'acide arsénique se dissout dans la glycérine avec un léger dégagement de chaleur. En employant des équivalents égaux des deux corps, on obtient une masse ayant le même aspect que la combinaison arsénieuse, mais plus molle et plus colorée. Elle est aussi plus soluble dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse est acide et chasse l'acide carbonique du carbonate de chaux, avec formation d'un sel de chaux soluble, qui est décomposé par l'ébullition.

Sur l'huile essentielle du lédon à feuilles étroites (*Ledum palustre*), par **M. A. FROEHDE** (1).

L'huile essentielle du lédon à feuilles étroites est d'une couleur jaune rougeâtre; elle présente une réaction acide; elle est peu soluble dans l'eau, à laquelle elle communique une saveur amère et brûlante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'échantillon examiné par l'auteur n'a pas laissé déposer de stéaroptène, même à la température de la glace fondante.

Traitée par une solution concentrée de potasse, elle s'est séparée en deux couches, dont la supérieure a donné, par la distillation fractionnée dans un courant d'hydrogène, un produit bouillant de 240° à 242°, et présentant la composition de l'éricinol $C^{20}H^{16}O^2$, et en un autre produit bouillant vers 160°, et paraissant être un mélange du liquide précédent et d'un hydrocarbure isomérique avec l'essence de térébenthine. Le corps $C^{20}H^{16}O^2$ est d'ailleurs transformé lui-même, par l'ébullition avec un excès d'hydrate de potasse, en un hydrocarbure.

La partie soluble dans la potasse, traitée par un acide, a laissé surnager une mince couche d'une huile brune visqueuse, d'une odeur pénétrante, et dont la composition a été trouvée voisine de celle exigée par les formules $C^8H^6O^4$ et $C^{16}H^{10}O^8$. La première est celle de l'acide crotonique; mais l'acide du lédon n'ayant pas fourni d'acide acétique par l'action de la potasse fondante, ne peut être confondu avec cet acide. L'auteur s'arrête de préférence à la formule $C^{16}H^{10}O^8$, à cause

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 181. 1861. Nos 3 et 4.

Digitized by Google

des relations qu'elle présente avec celle proposée par M. Wurtz (1) pour l'éricinone $C^{16}H^{8}O^{6}$. L'*acide lédonique* serait, dans ce cas, vis-à-vis de l'éricinone, dans les mêmes relations que l'acide coumarique vis-à-vis de la coumarine.

En outre des corps qui viennent d'être énumérés, l'huile essentielle de lédon renferme encore de petites quantités d'acide acétique, d'acide butyrique et surtout d'acide valérique.

Sur les acides fumarique et maléique, et leurs rapports avec l'acide succinique, par **M. A. KEKULÉ** (2).

On sait que l'acide malique perd de l'eau lorsqu'on le chauffe et se transforme en deux acides isomériques, l'acide fumarique et l'acide maléique. On pourrait envisager ces deux acides ou au moins l'un d'eux comme offrant avec l'acide malique les mêmes relations que l'acide métaphosphorique avec l'acide phosphorique ordinaire.

$$\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^{4}H^{5}\cancel{O}^{2})''' \\ H^{3}\end{matrix}\right\}\cancel{O}^{3} \qquad \left.\begin{matrix}(\cancel{C}^{4}H^{3}\cancel{O}^{2})''' \\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}^{2}$$

Acide malique. Acide fumarique.

$$\left.\begin{matrix}(P\cancel{O})''' \\ H^{3}\end{matrix}\right\}\cancel{O}^{3} \qquad \left.\begin{matrix}(P\cancel{O})''' \\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}^{2}.$$

Acide phosphorique. Acide métaphosphorique.

Mais d'après cette manière de voir, l'acide fumarique ne pourrait être que monobasique ; car il ne renfermerait qu'un seul atome d'hydrogène typique. Or l'expérience montre qu'il est bibasique. On est donc obligé d'admettre que des deux atomes d'oxygène que l'acide malique a perdus sous forme d'eau, 1 atome a été enlevé au radical. D'après cela on pourrait représenter l'acide fumarique par la formule

$$\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^{4}H^{2}\cancel{O}^{2})'' \\ H^{2}\end{matrix}\right\}\cancel{O}^{2}.$$

L'acide maléique bibasique serait représenté par la même formule. Cette formule exprime la composition des éthers et des sels de ces acides : elle rend compte de la formation du chlorure et de la fumaramide ; elle explique comment il se fait que les 2 atomes d'hydrogène typique peuvent être échangés avec une égale facilité contre des métaux ; mais elle exclut l'acide fumarique du nombre des combinaisons

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 593.

(2) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2e sér., T. XI, n° 1. Janv. 1861.

Digitized by Google

dérivant directement des alcools, et qui ont été réunies précédemment dans un tableau (1). L'acide fumarique renferme 2 atomes d'hydrogène de moins qu'il ne devrait en contenir d'après le principe de la transformation des radicaux qui sert de base aux idées émises dans ce tableau. Il fait partie de ce groupe assez nombreux de corps auquel appartiennent l'alcool acrylique et ses dérivés, l'acide acrylique et ses homologues. Les termes de cette série se distinguent de ceux qui figurent dans le tableau par 2 atomes d'hydrogène qu'ils renferment en moins.

L'acide fumarique, qui fait partie de l'une des séries, correspond à l'acide succinique que comprend l'autre série.

Or, comme on a montré dans ces derniers temps que l'acide succinique peut être converti en acide malique et en acide tartrique, il a paru intéressant de rechercher si l'acide fumarique, par une transformation analogue, pourrait être converti en deux acides qui se distingueraient de l'acide malique et de l'acide citrique par 2 atomes d'hydrogène qu'ils renfermeraient en moins.

Les expériences tentées à ce sujet ont démontré qu'il n'en était pas ainsi, mais que l'acide fumarique peut être converti très-facilement en acide succinique ou en un de ses dérivés.

Acide fumarique. — Lorsqu'on met cet acide en contact avec du brome et de l'eau, il ne se passe pas de réaction à froid. Mais lorsqu'on chauffe le tout pendant quelques minutes, dans un tube fermé, à 100°, la couleur du brome disparaît, et il se sépare une substance blanche cristalline qui n'est autre chose que de l'acide dibromosuccinique. Il se forme à peine, comme produit secondaire, des traces d'acide bromhydrique, de bromoforme et d'acide carbonique.

L'acide dibromosuccinique ainsi obtenu présente exactement la composition et les propriétés de celui que l'on obtient avec l'acide succinique lui-même (2).

La formation de cet acide dans les conditions qui viennent d'être indiquées est un fait digne d'intérêt.

En effet, tandis que l'action du brome sur les matières organiques donne naissance, en général, à des produits de substitution, nous voyons ici le brome se combiner directement avec l'acide fumarique pour former le produit de substitution d'un autre corps. L'acide fumarique est le premier acide qui puisse se combiner directement avec le

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 420.

(2) PERKIN et DUPPA, *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 418.

Digitized by Google

brome, et l'on sait d'ailleurs qu'il n'existe qu'un petit nombre de substances organiques, telles que certains carbures d'hydrogène, quelques bases phosphorées et le chloroxéthose, qui jouissent de cette propriété.

L'acide fumarique paraît même pouvoir se combiner avec l'acide bromhydrique pour former de l'acide monobromosuccinique; mais la combinaison s'effectue lentement et exige une température de 120°.

Rien n'est plus aisé, au contraire, que de transformer l'acide fumarique en acide succinique, soit en chauffant le premier acide avec de l'acide iodhydrique, soit en le soumettant à l'action de l'hydrogène naissant. Pour appliquer ce dernier moyen, il suffit de mettre en contact pendant quelques heures une solution d'acide fumarique avec de l'amalgame de sodium : cet acide se convertit alors en acide succinique.

Les transformations qui viennent d'être indiquées sont exprimées par les équations suivantes :

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + Br^2 = \underset{\text{Acide dibromosuccinique.}}{C^4H^4Br^2O^4}$$

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + HBr = \underset{\text{Acide monobromosuccinique.}}{C^4H^5BrO^4}$$

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + H^2 = \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4}$$

La dernière de ces réactions offre un grand intérêt; car les additions directes d'hydrogène sont plus rares encore que les additions de brome.

Acide maléique. — Cet acide se comporte avec le brome et l'eau exactement comme son isomère l'acide fumarique. Il se convertit en acide dibromosuccinique. Seulement il paraît se former dans cette réaction plus d'acide bromhydrique que dans la réaction correspondante avec l'acide fumarique, et en outre un autre acide beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide dibromosuccinique.

Soumise à l'action de l'amalgame de sodium, la solution d'acide maléique se convertit, aussi facilement que l'acide fumarique, en acide succinique. Avec l'acide iodhydrique, l'acide maléique se comporte différemment. Avant de se transformer en acide succinique, il se convertit d'abord en acide fumarique. Avec l'acide bromhydrique il se comporte de même.

En terminant, l'auteur expose les considérations théoriques suivantes, qui lui semblent découler des faits qu'il a observés :

Digitized by Google

Lorsqu'on compare les formules empiriques d'un grand nombre de corps, on découvre des relations analogues à celles qui existent entre les acides fumarique et maléique et l'acide succinique.

		$-H^2$	
Alcool éthylique	C^2H^6O	C^2H^4O	oxyde d'éthylène (aldéhyde)
Alcool propylique	C^3H^8O	C^3H^6O	alcool allylique.
Aldéhyde propylique	C^3H^6O	C^3H^4O	acroléine.
Acide propionique	$C^3H^6O^2$	$C^3H^4O^2$	acide acroléique.
Acide stéarique	$C^{18}H^{36}O^2$	$C^{18}H^{34}O^2$	acide oléique.
Ethylène	C^2H^4	C^2H^2	acétylène.
Hydrure d'éthyle	C^2H^6	C^2H^4	éthylène.
Acide succinique	$C^4H^6O^4$	$C^4H^4O^4$	acide fumarique.

On peut poursuivre plus loin l'analogie qui existe entre l'éthylène et l'acide fumarique. En effet, la comparaison des deux séries de réactions suivantes dévoile non-seulement des analogies de formules, mais encore, dans la majeure partie des cas, des analogies réelles dans les faits.

$C^2H^6O - H^2O = C^2H^4$ Alcool. Éthylène.	$C^4H^6O^5 - H^2O = C^4H^4O^4$ Acide malique. Acide fumarique.
$C^2H^4 + Br^2 = C^2H^4Br^2$ Éthylène. Bromure d'éthylène.	$C^4H^4O^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2O^4$ Acide fumarique. Acide dibromosuccinique.
$C^2H^4 + HBr = C^2H^5Br$ Bromure d'éthyle.	$C^4H^4O^4 + BrH = C^4H^5BrO^4$ Acide monobromosuccinique.
$C^2H^4 + 2HO = C^2H^6O^2$ Glycol.	$C^4H^4O^4 + 2HO = C^4H^6O^6$ Acide tartrique.

On pourrait dire que l'acide fumarique est à l'acide malique ce que l'éthylène est à l'alcool, que l'acide fumarique est à l'acide dibromosuccinique ce que l'éthylène est au bromure d'éthylène, etc. Dans cet ordre d'idées l'acide tartrique serait à l'acide fumarique ce que le glycol est à l'éthylène. Et, en effet, lorsqu'on fait réagir le bromure d'acide fumarique (l'acide dibromosuccinique) sur l'oxyde d'argent, on obtient du glycol ou son acétate en faisant réagir du bromure d'éthylène sur l'acétate d'argent.

En ce qui concerne les propriétés et les fonctions chimiques des substances mises en parallèle, on constate des différences très-remarquables : c'est que les unes ne renferment pas d'oxygène et que les autres en sont très-riches. Néanmoins une analogie dans les réactions ne peut pas être mise en doute. Ces analogies existent, quoiqu'il soit

Digitized by Google

difficile de les exprimer par des formules rationnelles, preuve évidente que ces dernières, quelque bonnes qu'elles soient, ne sauraient suffire à exprimer *toutes* les analogies.

Ainsi qu'on l'a fait remarquer plus haut, l'acide fumarique se trouve vis-à-vis de l'acide succinique dans les mêmes relations que l'alcool allylique vis-à-vis de l'alcool propylique, que l'acide acrylique vis-à-vis de l'acide propionique, que l'acide oléique vis-à-vis de l'acide stéarique. On a en effet :

Ac. succinique $\left.\begin{matrix}\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2 - \text{H}^2 = \left.\begin{matrix}\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^2\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2$ acide fumarique.

Alc. propylique $\left.\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^7\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} - \text{H}^2 = \left.\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}$ alcool allylique.

Ac. propionique $\left.\begin{matrix}\text{C}^4\text{H}^5\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} - \text{H}^2 = \left.\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^3\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}$ acide acrylique.

Ac. stéarique $\left.\begin{matrix}\text{C}^{18}\text{H}^{35}\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} - \text{H}^2 = \left.\begin{matrix}\text{C}^{18}\text{H}^{33}\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}$ acide oléique.

Ces formules typiques font voir que la différence de composition réside dans les groupes qui ne sont pas attaqués sous l'influence d'un grand nombre de réactifs, c'est-à-dire dans les radicaux. On peut espérer que les mêmes réactions qui permettent de convertir l'acide fumarique en acide succinique pourront être mises à profit pour la transformation de l'alcool allylique en alcool propylique et de l'acide acrylique en acide propionique.

Sur les acides de la résine de benjoin, par **MM. H. KOLBE et E. LAUTEMANN** (1).

Les auteurs ont annoncé, il y a quelque temps, avoir retiré de différentes sortes de benjoin, et particulièrement du benjoin amygdalin de Sumatra, un acide particulier différent de l'acide benzoïque et qu'ils ont supposé identique avec l'acide alphatoluique obtenu par MM. Möller et Strecker comme un produit de dédoublement de l'acide vulpique (2).

Ayant repris leurs expériences sur ce sujet, les auteurs ont reconnu que l'acide en question présente en effet des caractères différents de ceux de l'acide benzoïque. Ses cristaux sont irréguliers et son point de fusion est situé à 94°. Toutefois il ne constitue pas un produit homo-

(1) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, T. XIII, p. 415. 4e année, 1861.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 183.

Digitized by Google

gène et, soit par des précipitations fractionnées, soit par des cristallisations fractionnées, on peut le dédoubler en acide cinnamique $C^{18}H^{8}O^{4}$ et en acide benzoïque $C^{14}H^{6}O^{4}$. Les auteurs ont reconnu qu'un mélange d'acide cinnamique et d'acide benzoïque fait dans la proportion de 1 équivalent du premier et de 2 équivalents du second présente, en effet, les caractères de l'acide dont il s'agit et notamment le point de fusion 94°. L'essence d'amandes amères, obtenue par l'action des réactifs oxydants sur l'acide en question, doit son origine à l'acide cinnamique; aussi, pour s'assurer si un benjoin renferme de l'acide cinnamique, suffit-il de faire bouillir un échantillon de ce benjoin avec un lait de chaux, de traiter la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique et d'y ajouter du permanganate de potasse. L'odeur de l'essence d'amandes amères, si elle se développe, indique la présence de l'acide cinnamique.

Sur le benzile, par **M. ZININ** (1).

M. Zinin s'est assuré que le benzile $C^{14}H^{10}O^{2}$ peut être transformé de nouveau en benzoïne $C^{14}H^{12}O^{2}$ par l'action de l'hydrogène. Pour effectuer cette transformation on opère de la manière suivante :

On dissout 1 partie de benzile dans 6 parties d'acide acétique d'une densité de 1,065, et on fait bouillir la liqueur avec 1 à 2 parties de limaille de fer. De fines aiguilles de benzoïne se séparent alors en telle quantité que la liqueur se prend en masse. En faisant cristalliser le produit dans l'alcool, on l'obtient parfaitement pur. On arrive au même résultat en dissolvant 1 partie de benzile dans 4 parties d'alcool à 85 % et en ajoutant à cette solution 1 partie de zinc granulé et puis, en petites portions, 1 partie d'acide chlorhydrique concentré. Les deux réactions s'accomplissent avec une égale netteté, et l'on obtient la quantité de benzoïne correspondant à la quantité de benzile employée.

Lorsqu'on soumet le benzile à l'action du perchlorure de phosphore, il se forme du chloroxyde de phosphore et un produit chloré $C^{14}H^{10}OCl^{2}$ qui représente du benzile dans lequel la moitié de l'oxygène a été remplacée par une quantité équivalente de chlore. L'équation suivante représente la réaction qui donne naissance à ce corps :

$$C^{14}H^{10}O^{2} + PCl^{5} = C^{15}H^{10}OCl^{2} + POCl^{3}.$$

L'éther froid dissout son volume de chlorobenzile, l'éther chaud en

(1) *Bulletin de Saint-Pétersbourg*, T. III, p. 68.

Digitized by Google

prend davantage. En soumettant la solution éthérée à l'évaporation spontanée, on obtient de grands prismes rhomboïdaux transparents et incolores. La solution éthérée chaude laisse déposer par le refroidissement des cristaux fins qui offrent l'aspect de tables rhomboïdales.

Le chlorobenzile est moins facilement soluble dans l'alcool que dans l'éther. 1 partie de chlorobenzile se dissout dans 10 parties d'alcool froid à 83 %. A chaud, l'alcool en dissout son poids. Le chlorobenzile, insoluble dans l'eau, fond sous ce liquide à 71°, et se maintient souvent liquide après le refroidissement.

Fondu à l'air, il commence à cristalliser à 65° en grandes tables rhomboïdales. Il se décompose par la distillation, et donne un produit liquide qui renferme du chlorure de benzoyle.

Lorsqu'on fait bouillir le chlorobenzile avec de l'acide nitrique, il se dégage beaucoup de vapeurs rouges, et lorsqu'on ajoute de l'eau il se précipite du benzile pur. Cette réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\mathrm{C^{14}H^{10}O\,Cl^2 + AzO^3H = C^{14}H^{10}O^2 + AzO^2Cl^2H.}$$

Une solution alcoolique de nitrate d'argent fait éprouver au chlorobenzile la même transformation.

La potasse alcoolique décompose le chlorobenzile en acide benzoïque et en essence d'amandes amères selon l'équation

$$\mathrm{C^{14}H^{10}O\,Cl^2 + 3KHO = C^7H^6O + C^7H^5KO^2 + 2KCl + H^2O.}$$

L'ammoniaque aqueuse ne réagit pas sur le benzile; avec l'alcool ammoniacal la réaction est difficile et compliquée.

Sur la préparation de l'acide butylactique au moyen de l'acide monobromobutyrique, par **M. A. NAUMANN** (1).

Par l'action du chlore sur l'acide butyrique, avec l'aide de la lumière solaire, il se forme un produit composé en grande partie d'acide bichlorobutyrique. En chauffant l'acide butyrique avec 1 équivalent de brome, à 100°, dans un tube scellé, jusqu'à disparition du brome, et en chassant ensuite l'excès d'acide butyrique par une distillation poussée jusqu'à la température de 180°, l'auteur a obtenu un liquide se décomposant vers 200° avec dégagement d'acide bromhydrique, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 115. [Nouv. sér., T. XLIII.] Juillet 1861.

Digitized by Google

froid, assez soluble à chaud. Ce corps renfermait un peu plus de brome que n'en exige la formule de l'acide monobromobutyrique. On n'a pas pu le purifier en le combinant avec les bases. Les alcalis le décomposent et le transforment en acide butylactique.

Le butylactate de soude, obtenu par l'action de la soude sur l'acide bromobutyrique impur, a été décomposé par l'acide sulfurique étendu et repris par l'éther. La solution éthérée évaporée a laissé un liquide sirupeux d'un brun-jaune, qui a été saturé par le carbonate de zinc. Le sel de zinc, cristallisé en lamelles blanches, renfermait

$$\mathrm{C^4H^7ZnO^3} + \mathrm{H^2O}.$$

Il est peu soluble dans l'eau froide et presque insoluble dans l'alcool.

L'acide a été isolé du sel de zinc par l'hydrogène sulfuré. Evaporé et abandonné sur l'acide sulfurique, il s'est pris en une masse presque blanche, déliquescente. Chauffé avec précaution, il se volatilise entièrement; le sublimé cristallise et ne se dissout dans l'eau qu'après un temps assez long. Ces cristaux paraîtraient donc être l'acide butylactique anhydre, ou une combinaison d'acide butylactique anhydre avec l'acide hydraté, correspondant à la lactide (1).

D'après les propriétés du sel de zinc, il n'est pas possible de douter de l'identité de l'acide obtenu avec celui dont M. Wurtz a signalé la production dans l'oxydation de l'amylglycol par l'acide azotique (2).

Sur l'acide monobromobutyrique et sur l'acide monobromovalérique, par MM. E. DE GORUP-BESANEZ et Th. KLINCKSIEK (3).

Les auteurs ont obtenu l'acide monobromobutyrique en chauffant de l'acide butyrique pur avec du brome sec dans des tubes scellés, à la température de 150°. N'ayant pu distiller, sans décomposition, l'acide bromé, ils l'ont dissous dans quatre fois son volume d'alcool et ont fait passer dans le mélange un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à saturation. En agitant ensuite le liquide avec de l'eau, ils ont vu se sépa-

(1) La lactide n'est autre chose que l'anhydride lactique. La combinaison dont il s'agit correspondrait à l'acide lactique anhydre de M. Pelouze.

(2) Cette conclusion est en contradiction avec celle que nous avons déduite, M. Machuca et moi, des mêmes faits. Ayant eu l'avantage de recevoir de M. Wurtz une petite quantité d'acide butylactique, nous avons pu nous assurer que l'acide lui-même aussi bien que son sel de zinc sont différents de l'acide obtenu au moyen de l'acide monobromobutyrique et de sa combinaison zincique. (*Comptes rendus*, T. LII, p. 1017, Mai 1861). C. F.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 248. [Nouv. sér., T. XLII.] Mai 1861.

Digitized by Google

rer une matière huileuse, dense, qui était formée d'éther butyrique et d'éther monobromobutyrique. Ces deux éthers ont été séparés par distillation fractionnée. Le dernier passe entre 175 et 185°; il constitue un liquide huileux, parfaitement neutre, d'une agréable odeur, dont la composition répond à la formule

$$\left.\begin{matrix} C^8H^6BrO^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}O^2.$$

Le monobromobutyrate d'éthyle est difficilement décomposé par l'ébullition avec la potasse caustique. Quand on le chauffe au bain-marie dans des tubes scellés, avec de l'hydrate d'oxyde de plomb récemment précipité, il se régénère de l'alcool, et l'acide bromobutyrique se combine avec l'oxyde de plomb. En traitant cette combinaison plombique par l'hydrogène sulfuré, on a obtenuune solution qu'il a été impossible de concentrer par évaporation; même dans le vide il se dégage des vapeurs bromhydriques (1).

L'acide valérianique, traité de la même manière par le brome, fournit un corps qui est probablement l'acide bromovalérique. L'éther monobromovalérianique n'a pas pu être obtenu pur; il se décompose lorsqu'on le distille.

Sur l'acide leucique et sur quelques-uns de ses sels, par M. P. WAAGE (2).

L'acide leucique a été découvert par M. Strecker, qui l'a obtenu en faisant réagir l'acide nitreux sur la leucine. M. Gössmann l'a préparé en traitant une solution alcaline de leucine par le chlore.

La matière première de ces recherches, la leucine, a été préparée d'après le procédé de MM. Hinterberger et Schwanert (3). Pour la convertir en acide leucique, on l'a dissoute dans l'eau bouillante acidulée d'acide nitrique, et on a dirigé de l'acide nitreux dans la solution aussi

(1) Dans une note que nous avons soumise à l'Académie des sciences, M. Machuca et moi (*Comptes rendus*, 20 mai 1861), nous avons fait voir que l'acide bromobutyrique peut être distillé et qu'il bout entre 212 et 217°, quoiqu'en se décomposant légèrement. Il est probable que dans la décomposition du bromobutyrate d'éthyle par l'hydrate d'oxyde de plomb, les auteurs, au lieu de mettre simplement l'acide en liberté, l'ont transformé en acide oxybutyrique. Les vapeurs bromhydriques qu'ils ont remarquées viendraient dans ce cas de l'acide bromhydrique libre formé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le bromure de plomb, et non de la décomposition de l'acide bromobutyrique par son évaporation dans le vide. C. F.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVIII, p. 295. [Nouv. sér., T. XLII.] Juin 1861.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LII, p. 501. 1858.

Digitized by Google

longtemps qu'on a observé un dégagement d'azote. La liqueur s'est ainsi colorée en brun, et a laissé séparer petit à petit des flocons bruns. Après le refroidissement, elle a été agitée à plusieurs reprises avec de l'éther, et les solutions éthérées ont été évaporées au bain-marie. Il est resté une masse brune oléagineuse non miscible à l'eau, et qui, au bout de quelque temps, s'est convertie en une masse cristalline rayonnée.

La solution aqueuse, séparée de l'éther, a laissé après l'évaporation une quantité considérable d'acide nitroleucique.

Pour purifier l'acide leucique brut, on le convertit en sel de zinc. A cet effet, on dissout l'acide dans une grande quantité d'eau, et l'on mêle la liqueur bouillante avec une solution aqueuse d'acétate de zinc : il se forme un précipité que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau; on le purifie en le dissolvant dans l'alcool bouillant. Décomposé par l'hydrogène sulfuré, ce sel fournit de l'acide leucique qui cristallise en aiguilles incolores lorsqu'on abandonne pendant quelque temps sa solution aqueuse évaporée à consistance de sirop. On obtient des cristaux différents en décomposant par l'hydrogène sulfuré le sel de zinc délayé dans l'alcool. Les cristaux sont alors durs et cassants et se présentent sous la loupe sous forme de prismes rhomboïdaux.

L'acide leucique fond à 73°. Par le refroidissement, il se prend quelquefois en masse à quelques degrés au-dessous du point de fusion. D'autres fois il se maintient encore liquide à 0°. Sa saveur est amère, sa réaction fortement acide. Il se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^6H^{12}O^3.$$

Lorsqu'on chauffe l'acide leucique vers 100°, il se volatilise sensiblement sans subir de décomposition. Lorsqu'on le dépose sur un verre de montre et qu'on chauffe celui-ci au bain-marie, ses parois se recouvrent d'un lacis de cristaux d'acide sublimé. Ces cristaux se dissolvent facilement dans l'eau en laissant toutefois quelques flocons qui constituent probablement l'anhydride de l'acide leucique. Il reste sur le verre une masse sirupeuse qui ne se dissout dans l'eau qu'après une ébullition prolongée, mais qui est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cette masse est probablement l'acide leucique anhydre. Une expérience directe a d'ailleurs démontré que l'acide leucique perd de l'eau lorsqu'on le chauffe. Mais il n'a pas été possible de déterminer si le produit qui reste correspond à l'acide lactique anhydre de M. Pelouze ou à la lactide.

Digitized by Google

Les sels de l'acide leucique se distinguent des lactates par leur solubilité moins grande dans l'eau, plus grande dans l'alcool. Le leucate de baryte est anhydre. Celui de zinc cristallise en petites paillettes brillantes, soyeuses, légères. Il se dissout dans 300 parties d'eau à 16° et dans 204 parties d'eau bouillante. Il est plus soluble dans l'alcool. Il renferme :

$$\mathrm{C}^6\mathrm{H}^{12}\mathrm{Zn}\mathrm{O}^3 + {}^1/_2\,\mathrm{H}^2\mathrm{O}.$$

Le leucate de cuivre $\mathrm{C}^6\mathrm{H}^{11}\mathrm{Cu}\mathrm{O}^3$ se dépose sous forme d'un précipité vert floconneux lorsqu'on ajoute de l'acétate de cuivre à une solution d'acide leucique. Lorsqu'il s'est déposé du sein de l'alcool bouillant, il se présente sous forme de belles paillettes blanc bleuâtre très-volumineuses.

Le leucate d'argent $\mathrm{C}^6\mathrm{H}^{11}\mathrm{Ag}\mathrm{O}^3$ peut être dissous dans l'eau bouillante, d'où il cristallise par le refroidissement.

FIN DU TOME TROISIÈME.

Digitized by Google

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

A

ANDREWS (Th.) et P. G. TAIT. Sur les relations volumétriques de l'ozone et sur l'action des décharges électriques sur l'oxygène et sur d'autres gaz, 209.

ARPPE (A. E.). Sur les produits d'oxydation des graisses et de l'acide sébacique, 72.

ASCHOFF (H.). Sur la composition et les propriétés de l'acide hypermanganique, 178. — Sur l'acide perchromique et sur l'action du peroxyde d'hydrogène sur les oxydes supérieurs, 296.

B

BACALOGLO (E.). Sur quelques sels de l'acide oxamique, 307.

BAEYER (A.). Sur l'hydantoïne, 406.

BARDY (Ch.) et A. RICHE. Matière jaune extraite de certaines huiles de houille, 269.

BARRAL (J. A.). Présence de matières phosphorées dans l'atmosphère, 3.

BARTH (L.). Action du chlore sur l'alcool amylique, 451.

BAUDRIMONT (E.). Action du perchlorure de phosphore sur l'hydrogène, l'oxygène et le chlorate de potasse, 114.

BAUER (A.). Sur quelques réactions du bromure d'amylène, 449.

BÉCHAMP (A.) et C. SAINT PIERRE. Séparation de l'or et du platine d'avec l'étain et l'antimoine. Réduction du perchlorure de fer par le platine, 232.

BÉCHAMP et A. GAUTIER. Nouvelle analyse de l'eau thermale de Balaruc-les-Bains, 223.

BEILSTEIN (F.). Action du perchlorure de phosphore sur l'acide cyanurique, 267.

BEILSTEIN et F. SEELHEIM. Sur la saligénine, 338.

BENCE JONES. Sucre dans l'urine normale, 319.

BERGEMANN (C.). Amphigène pseudomorphique, 137.

BERNOUILLI (F. A.). Sur le tungstène et quelques-uns de ses alliages, 322.

BERTHELOT (M.) et A. DE FLEURIEU. Décomposition des éthers par les alcalis anhydres, 64.

BERTHELOT (M.). Formation de l'acide oxalique par l'oxydation des cyanures, 392.— Sur l'absorption de l'oxyde de carbone par les alcalis, 392. — Oxydation de l'acide malique sous l'influence de l'essence de térébenthine, 403. — Dibromhydrate de terpilène, 406.

BIZIO (G.). Huile essentielle de camomille, 457.

BLOXAM (C. L.). Electrolyse pour la recherche de l'arsenic, 229.

BOECKMANN (A.). Outremer, 470.

BOEDEKER (C.). Sur l'alcaptone (nouvelle substance dans l'urine), 365. — Réactif nouveau de l'acide sulfureux, 383. — Dosage volumétrique des acides phosphorique et arsénique, 383.

BOEDEKER (C.) et G. FISCHER. Sucre formé avec les cartilages, 287.

BOLLEY (P.). Matières colorantes des bois de *nerprun*, 27.

BOLLEY (P.) et OTT. Solubilité de l'acide tannique dans l'éther, 21.

BOLLEY (P.) et MERZ. Paraffine dans le schiste de Boghead, 22.

BOUTLEROW (A.). Acide éthyl-lactique, 265. — Formation synthétique d'une matière sucrée, 404.

BRAUN (C. D.). Dosage volumétrique de l'acide benzoïque, 298.

BROECK (J. H. van den). Fermentation du moût de raisin et putréfaction des matières animales, 29.

BUIGNET (H.). Matière sucrée dans les fruits, 76. — Recherches sur la maturation des fruits, 77.

BÜCHENER (A.). Huile essentielle de pin, 255.

BUNSEN (R.). Sur le césium et le rubidium, 422.

BUNSEN (R.) et KIRCHHOFF. Sur le césium, 178.

C

CAHOURS (A.). Recherches sur les radicaux organo-métalliques (Deuxième mémoire), 429.

CAMPBELL (DUGALD). Présence de l'arsenic et de l'antimoine dans les sources et le lit des fleuves et des rivières, 239.

Digitized by Google

CANNIZZARO (S.). Sur les acides organiques isomères, 263.
CAREY LEA. Sources d'erreurs dans l'emploi de l'acide picrique comme réactif de la potasse, 229. — Nouveaux picrates doubles ammoniacaux, 238.
CARIUS (L.). Analyse élémentaire des combinaisons organiques, 95.
CARON. Analyse et constitution chimique des fontes et des aciers, 46.
CASSELMANN. Composition des minerais de nickel de Dillenbourg, 91.
CAVENTOU (Eug.). Sur les bromures d'éthyle bromés. Transformation de l'alcool en glycol, 403.
CHANCEL (G.). Sur la détermination de l'acide phosphorique, 56.
CHURCH (A.). Nouveau procédé pour préparer les dérivés chlorés des hydrocarbures homologues de la benzine, et production du cyanure de xylénile, 329.
CHYDENIUS (J.J.) et NORDENSKJOELD (A.E.). Essai pour obtenir des cristaux de thorine et d'acide tantalique, 118.
CLAUS (C.). Faits pour l'histoire des métaux qui accompagnent le platine, 121.
CLOEZ (S.). Présence de l'acide nitrique libre et des composés nitreux oxygénés dans l'air, 176.
CLOEZ et GUIGNET. Nouvel acide obtenu par l'oxydation de la nitrobenzine, 101.
COLLINET. Formules générales des composés organiques, 253.
COOKE (P. J.). Sur une perturbation apparente de la loi des proportions définies observée dans les composés de zinc et d'antimoine, 1.
COOPER LANE (L.). Préparation de l'inosite, 367.
CORENWINDER (B.). Sur les combinaisons opérées à l'aide des corps poreux, 369.
CROOKES (William). Nouveau corps simple appartenant probablement au groupe du soufre, 211. — Sur un nouveau métalloïde, 289.
CUZENT. Composition de la kavahine, 317.

D

DAMOUR (A.). Sur la présence du platine et de l'étain métallique dans les terrains aurifères de la Guyane, 221.
DAVY (Ed.). Sur quelques applications du ferrocyanure de potassium à l'analyse, 298.
DEBRAY (H.). Sur la production des phosphates et des arséniates cristallisés, 129. — Production de quelques oxydes cristallisés, 251.
DÉHÉRAIN (P. P.). Action de l'ammoniaque sur les chlorures, 215.
DELESSE. Recherches sur les os fossiles, 224.
DEVILLE (H. SAINTE-CLAIRE) et DEBRAY. Note sur la fabrication de l'oxygène, 2.
DEVILLE (H. SAINTE-CLAIRE) et TROOST. Reproduction des sulfures métalliques naturels, 249.
DEVILLE (H. SAINTE-CLAIRE.) Influence des parois de certains vases sur le mouvement et la composition des gaz qui les traversent, 173. — Mode de formation de la topaze et du zircon, 219. — Nouveau mode de reproduction du fer oligiste et de quelques oxydes naturels, 324. — Sur la présence de quelques éléments ordinairement très-rares dans des substances plus communes, 372. Reproduction du fer oxydulé, de la martite et de la périclase. Protoxyde de manganèse cristallisé, 373. — Reproduction de l'étain oxydé et du rutile, 375. — Production de la willémite; silicates métalliques, 377.
DRION (Ch.) et A. LOIR. Sur la solidification de l'acide carbonique, 212.
DUGALD CAMPBELL. Présence de l'arsenic et de l'antimoine dans les sources et dans le lit des rivières, 239.
DUPPA (B. F.) et FRANCKLAND. Sur le boréthyle, 8.
DUROY. Sur un iodure neutre et incolore d'amidon, 75.
DUSART (L.). Sur la question de la formation de certaines matières azotées, 287. — Sur quelques dérivés naphtaliques, 315.

E

ELIOT (W.) et Frank H. STORER. Sur la difficulté d'absorber les dernières traces d'acide carbonique dans l'air atmosphérique, 230.
ERDMANN (O. L.). Propriétés hygroscopiques de quelques corps en poudre, 227.
ERLENMEYER et SCHŒFFER. Sur les produits de décomposition des matières albuminoïdes, 32.
ERLENMEYER (E.) et LEWINSTEIN. Dosage de l'alumine, 231.
ERNST (L.). Préparation des acides nitrobenzoïque et amidobenzoïque, 268.

F

FAVRE (P. A.). Influence de la pression sur quelques phénomènes physiques et chimiques, 113.
FIELD (F.). Solubilité du chlorure, du

Digitized by Google

bromure et de l'iodure d'argent dans certaines solutions, 186. — Action des acides citrique et tartrique sur quelques sulfures, 187. — Dosage volumétrique du cuivre par le ferrocyanure ou par l'iodure de potassium, 299. — Action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de mercure en présence de certains corps, 300.

FINKENER. Sur un oxyfluorure de mercure et sur le fluorure mercurique, 119. — Fluorure silicomercureux, oxyfluorure silicomercurique, et fluorure silicomercurique, 179.

FISCHER (G.) et C. BOEDEKER. Formation artificielle du sucre avec les cartilages, 287.

FITTIG (R.). Décomposition de certaines aldéhydes par la chaux caustique, 259. — Sur un nouvel acide dérivé du toluène, 395.

FLEURIEU (A. DE) et M. BERTHELOT. Décomposition des éthers par les alcalis anhydres, 64.

FOSTER (G. C.) et A. MATHIESSEN. Constitution de la narcotine; produits de sa décomposition, 282.

FRIEDEL (C.). Dimorphisme du sulfure de zinc, 250.

FRIEDEL (C.) et V. MACHUCA. Sur l'acide bromobutyrique et sur un nouveau dérivé, 266.

FRIEDEL (C.) et Ad. WURTZ. Recherches sur l'acide lactique, 331.

FRANCKLAND (E.) et B. F. DUPPA. Sur le boréthyle, 8.

FREUND et PEBAL. Sur la synthèse des acétones, 11. — Sur le pétrole de Gallicie, 21.

FREUND (A.). Sur la nature des acétones, 193.—Sur les radicaux oxygénés, 301.

FROEHDE (A.). Huile essentielle du *Ledum palustre*, 483.

G

GAUTIER (A.) et A. BÉCHAMP. Nouvelle analyse de l'eau thermale de Balaruc-les-Bains, 223.

GENTELE (J. G.). Sur quelques molybdates, 294. — Manganate de soude cristallisé, 370.

GÉRARDIN. Propriétés dissolvantes du bichlorure d'étain, 53.

GEUTHER (A.). Oxyde de chrome magnétique, 474.

GIESECKE (C.). Composition du pus, 320.

GORE (G.). Sur l'acide carbonique liquide, 213.

GORUP-BESANEZ (E. DE). Produits d'oxydation de la mannite sous l'influence du noir de platine, 401.

GORUP-BESANEZ et KLINCKSIEK (Th.). Acides monobromobutyrique et monobromosalicylique, 491.

GREVILLE WILLIAMS. Réduction de l'hydrate de potasse par le sodium, 177. — Sur l'isoprène et la caoutchine, 200.

GRIESS (P.). Combinaisons nouvelles produites par la substitution de l'azote à l'hydrogène, 271. — Nouvelle classe de bases organiques où l'azote est substitué à l'hydrogène, 359.

GROVES (C. E.). Action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque, 234.

GUENSBERG (R.) Analyse de l'eau de la source de Bronislaw (Gallicie), 427.

GUIGNET et CLOEZ. Nouvel acide obtenu par l'oxydation de la nitrobenzine, 101.

GUY (William). Emploi des réactifs colorés pour la recherche de la strychnine, 318.

H

HAMMER. Dosage de l'acide tannique, 286.

HAUER (C. DE). Action de l'eau chargée d'acide carbonique sur le fer métallique, 292.

HAYES (S. D.). Préparation du jaune de cobalt et sel de plomb analogue, 216.

HEINTZ (W.). Production artificielle de la boracite, 134.— Constitution de l'acide saccharique et de l'acide tartrique, 197. — Préparation de l'acide glycolique, 264. — Préparation de l'acide éthoxacétique, 264. — Décomposition spontanée de l'alloxane, 285. — Sur l'existence de l'acide crésoxacétique, 394.

HENRY. Recherches sur la berbérine, 105.

HESSE (O.). Sur les corps du groupe quinonique, 12.

HESSE (O.) et Q. SCHMIDT. *Voyez* SCHMIDT.

HESSE (O.) et H. LIMPRICHT. Sur le nitrile leucique, 258.

HILDEBRAND. Analyse du manganèse carbonaté d'Oberneisen, 90.

HLASIWETZ (H.). Sur la phloroglucine, 459.

HOFMANN (W.) et TEMPLE. Sur l'acide dinitrotoluique, 12.

HOFFMANN (A. W.). Sur les bases polyatomiques des séries de l'azote, du phosphore et de l'arsenic, 25. — Action du perchlorure d'antimoine sur le sulfure de carbone, 53. — Séparation du cadmium et du cuivre, 59.—Séparation de l'arsenic et de l'antimoine, 60. — Pré-

Digitized by Google

paration de l'iodure d'éthyle, 61. — Transformation moléculaire de l'éthylène bromé, 65. — Sur l'azobenzide et la benzidine, 66. — Action de l'acide nitreux sur la nitrophénilènediamine, 69. — Action de l'acide hypoazotique sur l'isatine, 71. — Préparation du diiodure de méthylène, 99. — Remarques sur les densités de vapeur anomales, 152. — Sur les polyammoniaques, sur une nouvelle base, la sulfamidobenzine, et remarques sur les urées, 153. — Sur les monamines, ammoniaques par substitution inverse, 156. — Recherches sur les bases phosphorées, oxyde de triéthylphosphine, 201. — Recherches sur les bases arséniées, 203. — Action du cyanate d'éthyle sur l'urée, 274. — Recherches sur les bases phosphorées, 278. — Séparation des bases éthylées, 280. — Combinaisons parabaniques, 347. — Diagnose des ammoniaques diatomiques, 349. — Sur les ammoniaques triatomiques, 352. — Note sur les polyamines monacides, 410.

Hoffmann (H.). Études mycologiques sur la fermentation, 31.

Hoppe (F.). Sur l'agé ou axine, matière grasse siccative venant du Mexique, 158.

Hunt (Sterry). Théorie des types chimiques, 417.

Husemann. Action du protosulfure de carbone sur le perchlorure d'antimoine, 370.

Husemann (A.). Sur la carotine et l'hydrocarotine, 407.

J

Jolly (Ph.). Sur la densité de l'ammoniaque liquide, 369.

Jones. (*Voyez* Bence Jones.)

K

Kekulé (A.). Faits relatifs à l'acide salicylique, 307. — Acides fumarique et maléique. Rapports avec l'acide succinique, 484.

Kirchhoff et Bunsen. Sur le césium, 178.

Klincksiek (Th.) et Gorup-Besanez. Acides monobromobutyrique et monobromosalicylique, 491.

Klippel (C.). Sur le méthplombéthyle (sesquiplombéthyle), 302.

Kolbe (H.). Sur quelques dérivés nouveaux du chlorure phénylsulfureux, 68. — Introduction de l'hydrogène dans les composés organiques et transformation de l'acide salicylique en acide gallique, 304.

Kolbe (H.) et E. Lautemann. Acides de la résine du benjoin, 488.

Kopp (E.). Sur le rouge d'aniline, 206.

Kraut (K). Acide hyposulfurique, 466. — Acide diamylphosphorique, 479.

Kuhlmann (F.). Production artificielle des oxydes de manganèse et de fer, et cas d'épigénie et de pseudomorphisme, 326.

Kulmitz (P.). Oxyde de sesquistannéthyle (méthstannéthyle), 62.

Kypke (O.) et O. Neger. Nouveaux composés séléniocyanhydriques, 38.

L

Landolt (H.). Action du bioxyde d'azote sur le brome, 245. — Sur l'hydrogène phosphoré, 246.

Lane (L.) *Voyez* Cooper Lane.

Lange (L. Th.). Combinaison du cérium, 471.

Lange (W. G.). *Voyez* Ludwig.

Langer (E.). et R. Wawnikiewicz. Généralisation de la méthode acidimétrique, 383.

Langlois. Production du chlorure et du bromure de cyanogène, 393.

Lautemann (E.). Sur la transformation de l'acide salicylique en acide oxysalicylique et en acide oxyphénique, 453.

Lautemann (E.) et H. Kolbe. Acides de la résine de benjoin, 488.

Lea (Carey). Sources d'erreurs dans l'emploi de l'acide picrique comme réactif de la potasse, 229. — Nouveaux picrates doubles ammoniacaux, 238.

Lenssen (E.). Dosage volumétrique du protoxyde de manganèse, 139. — Réaction particulière de l'acide hypoazotique sur le protoxyde de cuivre, 322.

Lewinstein et E. Erlenmeyer. Sur le dosage de l'alumine, 231.

Lieben (Ad.). De l'action des affinités faibles sur l'aldéhyde, 190.

Limpricht (H.) et O. Hesse. Sur le nitrile leucique, 258.

Linau (W.). Sels doubles formés par l'iodure de bismuth, 180.

Lippert (G.). Nature du dépôt formé sur le cuivre dans le procédé de Reinsch pour la recherche de l'arsenic, 228.

Loir et Ch. Drion. Sur la solidification de l'acide carbonique, 212.

Lourenço (A.V.) et Reboul. Ethers éthyliques des alcools polyglycériques, 150. — Sur quelques éthers de la glycérine, 195.

Digitized by Google

LOURENÇO (A. V.). Alcools et anhydrides polyglycériques, 147. — Transformation de la glycérine en propylglycol et du glycol en alcool, 337.
LUCA (S. DE). Recherches sur les matières organiques et minérales des eaux de pluie, 382. — Transformation de la peau des vers à soie en sucre, 405.
LUDWIG (H.) et W. G. LANGE. Sur le myronate de potasse de la moutarde noire, 74.

M

MACHUCA (V.) et C. FRIEDEL. Sur l'acide bromobutyrique et sur un nouveau dérivé, 266.
MARIGNAC (C.). Recherches chimiques et cristallographiques sur les fluozirconates. Formule de la Zircone, 39. — Remarques sur le mémoire de M. Stas relatif aux poids atomiques, 171.
MARTINS et WOEHLER. Sur le fer météorique de Bahia, 7. — *Id.* du Mexique, 8.
MATHIESSEN (A.) et J. C. FOSTER. Recherches sur la narcotine et les produits de sa décomposition, 282.
MAXWELL SIMPSON. Sur le cyanure d'éthylène et l'acide succinique, 100.
MENDELÉEF (D.). Sur la cohésion moléculaire de quelques liquides et son rôle dans les réactions chimiques, 33.
MÈNE (C.). Sur la fournétite, 130, 381.
MERZ et BOLLEY. Paraffine dans le schiste de Boghead, 22.
MERZ. Sur la coloration des flammes, 184.
MEYER (P.). Hydrocarbonate de magnésie de Sasbach, 54.
MIASNIKOFF (H. M.). Faits pour servir à l'histoire de l'aldéhyde, 98. — Sur une combinaison de vinyle, 98. — Sur l'acétylène, 284.
MICHEL et WOEHLER. Alliages cristallisés de l'aluminium, 49.
MILLS (E. T.). Sur la chlorophénylamine et sur la bromophénylamine, 269.
MITSCHERLICH (A.). Présence de la baryte dans le feldspath orthose, 136. — Notices analytiques, 225.
MOHR (M.). Liqueur d'amidon inaltérable, 61. — Détermination des degrés d'oxydation du manganèse contenu dans l'oxyde de manganèse du commerce, 384.
MOITESSIER (A.). Sur le chlorure de camphoryle, 380.
MORKOWNIKOFF. Faits pour servir à l'histoire de l'aldéhyde, 144.
MÖSSNER. Recherches sur le galbanum,
MÜCK (F.). Action du zinc sur le sulfate de fer dissous, 115.
MÜLLER (A.). Sur le pouvoir de saturation de l'acide phosphorique dans quelques solutions, 57. — Notices chimiques, 328. — Sur la fermentation douce du lait et sur le dosage de la matière grasse du lait sans évaporation, 416.
MÜLLER (H.) et WARREN DE LA RUE. Sur l'acide téréphtalique et ses dérivés, 311.

N

NADLER (G.). Sur un dérivé de l'azotate d'éthyle, l'azotate acéto-éthylique, 256.
NAUMANN (A.). Préparation de l'acide butylactique, 490. — Sesquichlorure de carbone, 477.
NEGER (J.) et O. KYPKE. Nouveaux composés séléniocyanhydriques, 38.
NEUKOMM (J.). Acides de la bile et leur transformation dans le sang, 102.
NICKLÈS (J.). Relations d'isomorphisme entre le bismuth et l'antimoine, 87. — Combinaisons éthyliques des bromures de bismuth, d'antimoine et d'arsenic, 189. — Combinaisons de l'éther avec les bromures métalliques, 232.
NOELLNER (C.). Alliage cristallisé d'étain et de fer, 53.
NORDENSKJOELD (A. E.) et J. J. CHYDENIUS. Essai pour obtenir des cristaux de thorine et d'acide tantalique, 118.
NORDENSKJOELD. Sur quelques minéraux yttrotantalifères et yttroniobifères de Suède. 181.

O

OPPENHEIM. Séparation du tellure d'avec le soufre et le sélénium, 186. — Sur les réactions du nitroprussiate de soude, 231.
OSANN (H.). Sur l'hydrogène et sur l'oxygène ozonisés, 174.
OTT et BOLLEY. Sur la solubilité de l'acide tannique dans l'éther, 21.
OTTO (R.). Action du chlore sur le cyanure d'éthyle, 257.
OUDEMANS (A. C. jeune). Sur les acides gras solides du beurre de coco, 305. — Sur la matière grasse du pain de Dika, 306.

P

PARAF (Alfred) et SCHÜTZENBERGER. Sur la matière colorante de la gaude, 158.

Digitized by Google

PASTEUR. Note relative au *Penicillium glaucum* et à la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, 31.
PEBAL et FREUND. Sur la synthèse des acétones, 11. — Sur le pétrole de Gallicie, 21.
PERSONNE (J.). Substitution du phosphore amorphe au phosphore ordinaire dans la préparation de quelques éthers, 188.
PERSOZ (J.). Sur les oxydes salins et en particulier sur ceux qui proviennent de la combinaison de l'oxyde chromique avec les oxydes électropositifs, 371.
PETTENKOFER. Dosage de l'acide carbonique libre dans les eaux potables, 327.
PETERSEN et DE RICHTER. Dosage de l'oxygène dans les combinaisons oxygénées de l'azote, 477.
PETERSEN (T.). Alcool œnanthylique, 480.
PFAUNDLER (L.). Action du perchlorure de phosphore sur le camphre, 23. — Snr la chlorophylle, 28. — Sur l'acide acétylo-quercitrique, 452.
PHIPSON (T. L.). Sur le borate sodico-calcique du Pérou (tinkalzite), 183. — Sur un oxyde d'antimoine naturel de Bornéo (stibiconise), 223. — Matière organique dans un fer oligiste de l'époque dévonienne, 253. — Sur la rhamnoxanthine, 316.
PISANI (F.). Dosage de l'urane et de l'acide phosphorique, 139. — Réactions des sels de fer, d'urane et d'alumine; séparation de l'urane et du fer, 139. — Analyse de la glossecolite de Shepard, 184. — Analyse de l'uranite d'Autun et de la chalcolite de Cornouailles, 222.
PLANER. Cholestérine, 482.
PLAYFAIR (LYON). Sur l'acide sulfurique monohydraté, 176. — Sur le protosulfure de carbone de M. E. Baudrimont, 214.
POHL (J. J.). Notices chimiques, 88. — Préparation du caramel et de l'assamare, 157.

R

RAMMELSBERG (C.). Analyse de la heulandite, 136. — Composition de l'harmotome et de la philipsite, 137. — Action de la potasse caustique sur les divers minéraux formés par la silice, 379.
RATH (G. vom). Sur la narckite, nouvelle résine cristallisée, 225.
EBOUL et LOURENÇO (A.V.). Ethers éthyliques des alcools polyglycériques, 150. — Sur quelques éthers de la glycérine, 195.
REIMANN (A.). Dosage du brome et de l'iode, 58.
REISCHAUER (C. S.). Sur la déliquescence de l'acétate de soude anhydre et sur ses solutions saturées, 66.
RICHE (A.) et Ch. BARDY. Sur une matière jaune extraite de certaines huiles de houille, 269.
RICHTER (DE). *Voyez* PETERSEN.
ROSCOE (H .E.). Composition des acides aqueux dont le point d'ébullition est constant, 244.
ROSE (G.). Conditions de dépôt de la chaux carbonatée à l'état rhomboèdrique prismatique ou de craie, 132, 380.
ROSE (H.). Sur l'acide hyponiobique, 115. Sur les hyponiobates, 117. — Sur l'azoture hyponiobique, 248. — Notices analytiques, 91, 141, 385, 387.
ROSSI (A.). Nouvel acide homologue supérieur à l'acide cuminique, 196.
ROUSSIN (Z.). Nitronaphtaline, naphtylamine et dérivés colorés, 239.
RUE (WARREN DE LA). *Voyez* WARREN DE LA RUE.

S

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). *Voyez* DEVILLE.
SAINT-PIERRE et A. BÉCHAMP. Séparation de l'or et du platine d'avec l'étain et l'antimoine. Réduction du perchlorure de fer par le platine, 232.
SALM-HORSTMAR (prince de). Présence du fluor dans la cendre du lycopode à manne, 138.
SALVÉTAT. Sur le borate sodico-calcique du Pérou (tinkalzite), 222.
SAWITSCH (V.). Transformation de l'acétylène monobromé en acétylène, 98. — Transformation du propylène monobromé en un nouvel hydrocarbure, 143.
SCHEERER (Th.). Expulsion de l'acide carbonique des carbonates alcalins par la silice à une haute température, et conséquences relatives au poids atomique de la silice, 251.
SCHEIBLER (C.). Sur les tungstates, 51.
SCHEURER-KESTNER. Action de l'oxygène sur le protochlorure d'étain. Dosage de l'étain par le permanganate de potasse, 217.
SCHIEL (J.). Sur les produits de distillation de la colophane, 22. — Classification en séries des substances organiques. 83. — Densité de l'acide chloreux, 85.
SCHIFF (H.). Sur la recherche de la cho-

Digitized by Google

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

A

Acétate de soude anhydre (sur la déliquescence de l'), 66.
— d'iode, 145.
— de cyanogène, 145.
Acétones (synthèse des), 11, 193.
Acétylène, 190, 254.
Acide acétylo-quercitrique, 452.
— alliturique, 499.
— alloxanique, 499.
— amido-benzoïque, 268.
— anthranilique. Action de l'acide azoteux, 271.
— arsénique. Dosage volumétrique, 383.
— axinique, 158.
— azotique dans l'air, 176.
— azotique. Dosage volumétrique, 298.
— benzoïque. Action de l'amalgame de sodium, 304.
— bromobutyrique et dérivé, 266.
— butylactique, 490.
— carbonique. Dosage dans les eaux, 327.
— carbonique. Solidification, 212.
— carbonique. Son absorption, 230.
— chloreux. Densité, 85.
— citrique. Action sur quelques sulfures, 187.
— crésoxacétique, 394.
— croconique, 395.
— cyanurique. Action de Ph,Cl^5, 267.
— diamylphosphorique, 479.
— dérivé du sucre de lait, 497.
— dinitrotoluique, 12.
— éthoxacétique. Préparation, 264.
— éthyl-lactique, 265.
— fumarique, 484.
— fumique, 207.
— gallique dérivé de l'acide salicylique, 304.
— glycolique. Préparation, 264.
— homocuminique, 196.
— hydrurilique, 499.
— hyponiobique, 115.
— hyponiobique dans la cryolite, 373.
— hyposulfurique, 466.
— hypoazotique. Action sur le protoxyde de cuivre, 322.
— lactique, 331.
— leucique, 492.
— maléique, 484.
— malique. Influence oxydante de l'essence de térébenthine, 403.
— molybdique dans le rutile, 372.
— molybdique. Préparation et dosage 475.
— monobromosuccinique, 491.
— monobromovalérique, 491.
— mucique (dérivés de l'), 334.
— nitrobenzoïque, 268.
— nouveau dérivé du toluène, 395.
— oxalique par l'oxydation des cyanures, 392.
— oxybenzamique. Action de l'acide azoteux, 271.
— oxyphénique dérivé de l'acide salicylique, 453.
— oxysalicylique, 453.
— parabanique, 345.
— perchromique, 296.
— permanganique, 178.
— picrique. Sources d'erreur pour rechercher la potasse, 229.
— pipérique, 453.
— phosphomolybdique réactif, 80.
— phosphorique. Dosage volumétrique, 383.
— phosphorique (détermination de l'), 56, 139.
— phosphorique. Pouvoir de saturation, 57.
— quinique du vaccinier myrtille, 73.
— quinique dans le café, 400.
— rhodizonique, 397.
— saccharique, 197.
— salicylique, 307, 353.
— salicylique. Transformation en acide gallique, 304.
— sarcolactique dérivé de la bile, 345.
— sébacique, 72.
— silicique. Action sur les carbonates alcalins. Conséquences pour l'équivalent de SiO^3, 251.
— silicique naturel. Action de la potasse sur les diverses variétés, 379.
— succinique, 100, 484.
— sulfhydrique. Action sur le sulfate de zinc, 138.
— sulfurique monohydraté, 176.
— sulfureux. Action sur les métaux et oxydes, 321.
— sulfureux (nouveau réactif de l'), 383.
— sulfureux. Moyen de le reconnaître à l'état gazeux, 476.
— tannique. Solubilité dans l'éther, 21.
— tannique. Dosage, 286.
— tantalique, 118.
— tantalique dans le wolfram, 273.

Digitized by Google

— tartrique. Action sur quelques sulfures, 187, 197.
— téréphtalique et dérivés, 311.
— titanique dans le rutile, 372.
— urique, 499.
— vanadique dans le rutile, 372.
Acides. Action sur diverses roches, 225.
— amidés de la série glycolique, 494.
— Composition des acides aqueux à point d'ébullition constant, 244.
— de la bile, 102.
— de la résine de benjoin, 486.
— isomères organiques, 203.
— gras du beurre de coco, 305.
Acidimétrie, 383.
Aciers et fontes. Constitution et analyse, 46.
Air fitré. Influence sur la fermentation, la putréfaction et la cristallisation, 414.
Albuminoïdes (matières), 22.
Alcaptone. Nouvelle substance de l'urine, 365.
Alcool amylique. Action du chlore, 451.
— Transformation en glycol, 403.
— œnanthylique, 480.
Alcools polyglycériques, 150.
Aldéhyde, 98.
Aldéhydes. Décomposition par la chaux, 259.
Alumine. Dosage, 231.
Aluminium. Alliages cristallisés, 49.
— Action sur les sulfures métalliques, 247.
Alliage cristallisé d'étain et de fer, 53.
— de sodium et de potassium, 177.
Allylène, 144.
Alloxane, 285.
Amidon. Dissolution inaltérable, 61.
Amphigène pseudomorphique, 137.
Ammoniaque liquide (densité de l'), 369.
Ammoniaques composés, 156.
— diatomiques, 349.
— triatomiques, 352.
Ammonio-picrates, 238.
Analyse élémentaire des matières organiques, 95.
— spectrale. Découverte d'un nouveau métalloïde, 211.
Anhydrides polyglycériques, 150.
Aniline (nouveau réactif de l'), 206.
Antimoine (perturbation apparente de la loi des proportions définies dans les composés de zinc et d'), 1.
— Dosage volumétrique, 140.
Arsenic. Séparation de l'antimoine, 60.
— Recherche par le procédé Reinsch, 228.
— Recherche par l'électrolyse, 229.
— dans les sources et le lit des rivières, 239.
Arséniates insolubles cristallisés, 129.
Assamare, 157.
Axine, 158.
Azobenzide, 66.
Azotate acéto-éthylique, 256.
— d'aniline, 504.
Azote (combinaisons oxygénées de l'), 4.
Azoture hyponiobique, 248.

B

Baryte dans le feldspath, 136.
Baryte (hydrate de), 329, 329.
Bases polyatomiques, 25.
— phosphorées, 201.
— arséniées, 203.
— organiques nouvelles par substitution de l'azote à l'hydrogène, 359.
— éthylées. Séparation, 280.
Benzidine, 66.
Benzoate d'iode. Action de la chaleur, 263.
Benzyle, 489.
Berbérine, 105.
Bichlorure d'étain, 53.
Binitroarbutine, 498.
Bioxyde d'azote. Action sur le brome, 245.
Boracite artificielle, 184.
Borate sodicocalcique (tinkalzite), 183, 222.
Boréthyle, 8.
Brome. Dosage, 58.
Bromure d'aldéhydène, 98.
— d'amylène, 449.
— d'argent, 186.
— de bismuth, d'antimoine et d'arsenic en combinaisons éthyliques, 189.
— de cyanogène, 393.
— d'éthylène, 505.
Bromures d'éthyle bromés, 403.
— métalliques. Combinaisons avec l'éther, 232.
Bromophénylamine, 269.
— Action de l'acide azoteux, 271.

C

Cadmium. Séparation du cuivre, 59.
Caféine, 340.
Cajeput. (*Voyez* Essence de)
Camphre. Action de $PhCl^5$, 23.
Caoutchine, 200.
Caramel, 157.
Carbonate de potasse, 89.
— de manganèse naturel, 90.
Carotine, 407.
Cérium (combinaisons nouvelles du), 471.
Césium, 178, 422.
Chalcolite artificielle, 129.
— de Cornouailles, 222.
Chaux carbonatée, 380.

Digitized by Google

leïtérine, 208. — Sur les polysulfures des métaux denses, 47. — Combinaisons de la glycérine avec les acides de l'arsenic, 482. — Action de l'acide sulfureux sur quelques métaux et oxydes, 322. — Préparation du protoxyde d'azote par voie humide, 466. — Procédé pour reconnaître l'acide sulfureux gazeux, 476. — Préparation du mercaptan, 478.

SCHMIDT (Maximilien). Constitution de l'essence de cajeput, 234.

SCHMIDT (O.) et HESSE (O.). Phlorétine, 478.

SCHNEIDER (R.). Dosage volumétrique de l'antimoine, 140.

SCHŒFFER et ERLENMEYER. Sur les produits de décomposition des matières albuminoïdes, 32.

SCHOENBEIN (C. F.). Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène, 36, 241, 290, 465.

SCHOENE (E.). Sulfures des métaux alcalino-terreux, 468.

SCHROEDER (H.). Filtration de l'air; influence sur la fermentation, la putréfaction et la cristallisation, 414.

SCHROETTER. Existence de l'ozone dans le règne minéral, 210.

SCHÜTZENBERGER (P.). Substitution des métalloïdes électro-négatifs aux métaux dans les sels oxygénés. Nouvelle classe de sels, 145. — Sur les produits de décompositian du benzoate d'iode par la chaleur, 262.

SCHÜTZENBERGER (P.) et A. PARAF. Sur la matière colorante de la gaude, 158.

SCHULTZE (M.). Sur l'organe électrique de la torpille et sur l'organe de la queue de la raie, 368.

SCHWANERT (H.). Produits de décomposition de l'acide mucique, 334.

SEELHEIM (F.) et F. BEILSTEIN. Sur la saligénine, 338.

SIEBERT et C. ZWENGER. Extraction de l'acide quinique du vaccinier myrtille, 73. — Présence de l'acide quinique dans le café, 400.

SIMPSON (Maxwell). Sur le cyanure d'éthylène et l'acide succinique, 100.

SPIRGATIS (H.). Constitution de la scammonée, 364.

STAEDELER (G.). Sur la tyrosine, 106. — Extraction de la xanthine et des corps analogues des organes des animaux, 160.

STAHLSCHMIDT. Fulminate de mercure préparé avec la lignone, 146.

STAS (J.). Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques, 161.

STERRY-HUNT (F.). Analyses de pétrosilex, diorite, saussurite et smaragdite, 55.

STORER (F. H.). Recherche du chrome en présence du fer, 58.

STORER (F. H.) et W. ELIOT. Difficulté d'absorber les dernières traces d'acide carbonique dans l'air atmosphérique, 230.

STRECKER (Ad.). Relations chimiques entre la guanine, la xanthine, la théobromine, la caféine, la créatine et la créatinine, 340. — Dédoublement de l'acide pipérique par l'hydrate de potasse, 454.

STROMEYER (A.). Dosage volumétrique de l'étain, 384. — Détermination de la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler les substances organiques, 391.

T

TAIT (P. G.) et Th. ANDREWS. Relations volumétriques de l'ozone et action des décharges électriques sur l'oxygène et sur d'autres gaz, 209.

TEMPLE et HOFMANN. Sur l'acide dinitrotoluique, 12.

THÉNARD (P.). Considérations sur la formation de certaines matières azotées et particulièrement de l'acide fumique, 207.

TISSIER (Ch.). Action de l'aluminium sur les sulfures métalliques, 247.

TROOST et H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Reproduction des sulfures métalliques naturels, 249.

TSCHERMAK (G.). Quelques propositions de chimie théorique, 81. — Analyse du grenat de Dobschau, 135. — Analyse d'un minéral trouvé à Thèbes, et ressemblant à l'hydrophane, 428.

U

ÜSELSMANN (H.). Combinaisons du sélénium analogues aux sulfures, 85. — Phosphates de Fleitmann et Henneberg, 467.

V

VINTSCHGAU. Présence du sucre dans l'urine du renard, 159.

VOLHARD. Sur les urées des ammoniaques diatomiques, 361.

VRIJ (DE). Emploi de l'acide phosphomolybdique comme réactif des alcalis organiques, 80.

Digitized by Google

W

WAAGE (P.). Acide leucique et sels, 492.
WAECHTER (H.). Sur quelques dérivés de l'essence d'anis, 260.
WANKLYN. Réduction des composés du potassium par le sodium, 177.
WARREN DE LA RUE et H. MULLER. Sur l'acide téréphtalique et ses dérivés, 311.
WAWNIKIEWICZ (R.) et E. LANGER. Généralisation de la méthode acidimétrique, 383.
WEBER (R.). Action du chlore sur les oxydes métalliques, 292.
WELTZIEN. Sur les combinaisons oxygénées de l'azote, 4.
WERNICKE (W.). Action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions de sulfate de zinc à divers degrés de concentration, 138.
WERTHEIM (Th.). Analyse d'une eau de source de Tüffer (Styrie), 131.
WICH (A. DE). Acide molybdique, 475.
WILL (H.). Faits pour servir à l'histoire de l'acide croconique, 395. — Composition et mode de formation de l'acide rhodizonique, 397.
WILLIAMS (GREVILLE). Réduction de l'hydrate de potasse par le sodium, 177. — Sur l'isoprène et la caoutchine, 200.
WINCKLER (A.). Action de l'hydrogène phosphoré sur les sels des métaux alcalins et terreux, 247.
WŒHLER et MARTINS. Sur le fer météorique de Bahia, et sur le fer météorique du Mexique, 7 et 8.
WŒHLER et MICHEL. Alliages cristallisés de l'aluminium, 49.
WOOD. Alliage fusible, 216.
WOLCOTT GIBBS. Sur les métaux du platine, 218.
WORMLEY (F. G.). Sensibilité des réactions de la strychnine, 156.
WURTZ (Ad.) et C. FRIEDEL. Recherches sur l'acide lactique, 331.
WURTZ (Ad.). Observations sur la note de M. Sterry Hunt sur la théorie des types, 418.

Z

ZININ. Benzile, 489.
ZWENGER (C.). Sur la daphnine, 77.
ZWENGER (C.) et SIEBERT. Extraction de l'acide quinique du vaccinier myrtille, 73. — Présence de l'acide quinique dans le café, 400.

FIN DE LA TABLE DES AUTEURS.

Digitized by Google

— carbonatée. Forme suivant les circontances du dépôt, 132.
Chlorobenzile, 490.
Chlorophylle, 28.
Chlorophénylamine, 269.
Chlorure de camphoryle, 330.
— de carbone CCl^4, 53.
— d'argent, 186.
— phénylsulfureux, 68.
— de cyanogène, 393.
Chlorures. Action de l'ammoniaque, 215.
— d'éthyle. Action sur l'ammoniaque, 234.
— de benzoyle, 505.
Cholestérine, 208.
Cholestéryle (chlorure de), 482.
Cholestrophane, 345.
Choline dérivée de la bile, 346.
Chrome (recherche du), 58.
— Oxyde magnétique, 474.
Cobalt (séparation du nickel et du), 91.
— Séparation du zinc, 92.
— Séparation de l'alumine et du fer, 93.
— Séparation de la magnésie et de la chaux, 93.
— jaune de) et sel de plomb analogue, 216.
Classification des substances organiques, 83.
Cohésion moléculaire de quelques liquides, 33.
Colophane. Produits de la distillation, 22.
Coloration des flammes, 184.
Créatine et créatinine, 340.
Corps poreux, 369.
Cuivre. Dépôt sur le cuivre par le procédé Reinsch pour la recherche de l'arsenic, 228.
— Dosage volumétrique, 299.
Cyanoferrures. (*Voyez* Ferrocyanures.)
Cyanure d'éthylène, 100.
— d'éthyle. Action du chlore, 257.

D

Daphnine, 77.
Décharges électriques. Action de l'oxygène et d'autres gaz, 209.
Densité de l'acide chloreux, 85.
Densités de vapeur, 152.
Dibromonitroacétonitrile, 258.
Diiodure de méthylène, 98.
Diorite, 55.
Dissymétrie moléculaire, 31.

E

Eau de source de Tüffer (Styrie), 131.
— thermale de Balaruc-les-Bains, 223.
— chargée d'acide carbonique. Action sur le fer, 292.
— de pluie, 382.
— de source (Gallicie), 427.
— oxygénée. Action sur les peroxydes, 296.
Etain. Dosage par le permanganate de potasse, 217.
— Dosage volumétrique, 384.
— Dosage et séparation, 387.
— et platine dans les terrains aurifères de la Guyane, 221.
Equivalents des corps simples, 161.
Essence de Ledum palustre, 483.
— de cajeput, 234.
— de pin, 255.
— d'anis. Dérivés, 260.
— de camomille, 457.
Ethers (décomposition par les alcalis anhydres des), 64.
— des alcools polyglycériques, 150.
— iodhydrique et bromhydrique. Préparation, 188.
— de la glycérine, 195.
— chlorhydrique. (*Voyez* Chlorure d'éthyle.)
Ethylène bromé (transformat. de l'), 65
— monobromé, 98.

F

Fermentation du moût de raisin, 29.
— (Etudes mycologiques sur la), 31.
— du lait, 416.
Fergusonite, 182.
Fer météorique de Bahia, 7.
Ferrocyanure de potassium, 298.
Fer oligiste contenant une matière organique, 253.
— oxydulé artificiel, 373.
Flint-glass, 88.
Fluor. Présence dans une cendre végétale, 130.
Fluosilicate de mercure, 176.
Fluozirconates, 39.
Flammes (coloration des), 184.
Fontes et aciers. Constitution, analyse, 46.
Formules des composés organiques, 253.
Fossiles (os), 224.
Fournétite, 130, 381.
Fulminate de mercure. Préparation, 146.

G

Galbanum, 462.
Gaude (matière colorante de la), 158.
Glycérine (Ethers de la), 195.
— Transformation en propylglycol, 337.
— Combinaison avec les acides de l'arsenic, 482.

Digitized by Google

GLYCOL. Transformation en alcool, 337.
GRAISSES (oxydation des), 72.
GRENAT de Dobschau, 135.
GUANINE, 340.

H

HARMOTOME, 137.
HEULANDITE, 136.
HJELMITE, 183.
HUILE de ricin, 180.
HYDANTOÏNE, 406.
HYDRATE de potasse. Action du sodium, 177.
HYDROCARBONATE de magnésie, 54.
HYDROCARBURES homologues de la benzine. Dérivés, 329.
HYDROCAROTINE, 407.
HYDROGÈNE ozonisé, 174.
— phosphoré, 246.
— Action sur les sels des métaux alcalins et terreux, 247.
HYGROSCOPIQUE (pouvoir) de quelques poudres, 227.
HYPONIOBATES, 117.

I

INOSITE. Préparation, 367.
IODE. Dosage, 58.
IODURE d'amidon (incolore), 75.
— d'argent, 186.
— de bismuth. Combinaison avec les iodures, 181.
— d'éthyle, 61.
ISATINE (action de AzO^4 sur l'), 71.
ISOMORPHISME de Bi et Sb, 87.
ISOPRÈNE, 200.

K

KAVAHINE, 317.

L

LÉCITHINE dérivée de la bile, 345.
LIBÉTHÉNITE artificielle, 129.
LUTÉOLINE, 158.

M

MANGANATE de soude cristallisé, 370.
MANGANÈSE carbonaté, 90.
MANGANÈSE (dosage volumétrique du protoxyde de), 139.
MANNITE. Produits d'oxydation, 401.
MARTITE ARTIFICIELLE, 373.
MATIÈRE JAUNE extraite de l'huile de houille, 269.
MATIÈRES AZOTÉES (mode de formation de quelques), 287.
MATIÈRE grasse du pain de Dika, 306.
MATURATION des fruits, 77.
MERCAPTON, 478.
MERCURE Dosage, 141.
MÉTAUX du minerai de platine, 121.
— qui accompagnent le platine, 218.
MÉTÉORITE, 131.
MÉTHPLOMBETHYLE. *Voy.* SESQUIPLOMBÉTHYLE.
MOLYBDATES, 294.
MONAMINES, 156.
MYRONATE de potasse, 74.

N

NAPHTALIMIDE. *Voyez* NITRONAPHTALINE.
NARCOTINE et dérivés, 282.
NERPRUN (matière colorante des baies de), 27.
NICKEL (minerais de), 91.
— Séparation du cobalt, 91.
— Séparation de l'alumine et du fer, 93.
— Séparation de la magnésie et de la chaux, 93.
NITRILE LEUCIQUE, 258.
NITROBENZINE (nouveau produit obtenu par oxydation de la), 101.
NITRONAPHTALINE, 239.
— et dérivés, 315.
NITROPHÉNYLÈNE-DIAMINE. Action de l'acide nitreux, 69.
NITROPRUSSIATE de soude. Réactions, 231.
— Réactif de SO^2, 383.

O

OLIVÉNITE artificielle, 129.
OR et PLATINE. Séparation d'avec l'étain et l'antimoine, 232.
ORGANE électrique de la torpille (recherches chimiques sur l'), 368.
OS FOSSILES, 224.
OUTREMER, 470.
OXAMATES, 307.
OXYDE d'antimoine naturel (stibiconise), 223.
— de bismuth. Séparation, 94.
— de carbone, 392.
— de chrome magnétique, 474.
— chromique. Ses oxydes salins, 371.
— de cuivre. Séparation, 94.
— de manganèse. Détermination du degré d'oxydation, 384.
— de plomb. Séparation, 93.
— de sesquistannéthyle, 62.
— de triéthylphosphine, 201.
OXYDES cristallisés artificiels, 251, 324, 326, 373, 375.

Digitized by Google

— métalliques. Action du chlore, 292.
Oxygène. Fabrication, 2.
— (Faits pour servir à l'histoire de l'), 36, 242, 290, 465.
— Dosage dans les matières organiques, 391.
— Dosage dans les combinaisons oxygénées de l'azote, 477.
— ozonisé, 174, 209.
Ozone. Relations volumétriques, 209.
— Dans le règne minéral, 210.

P

Parabaniques (combinaisons), 347.
Paraffine, 22.
Penicillium glaucum, 31.
Perchlorure de fer. Réduction par le platine, 232.
— de phosphore. Action sur divers corps, 114.
Périclase artificielle, 373.
Pétrole, 21.
Pétrosilex, 55.
Picrates ammonio-métalliques. *Voyez* Ammonio-picrates.
Philippsite, 137.
Phlorétine quadribromée, 478.
Phloroglucine, 459.
Phosphates insolubles cristallisés, 129.
Phosphates de Fleitmann et Henneberg, 467.
Phosphore amorphe. Emploi pour préparer quelques éthers, 188.
Phosphorées (matières) dans l'atmosphère, 3.
Phosphure d'hydrogène. *Voyez* Hydrogène phosphoré.
Platine et étain métalliques dans les terrains aurifères de la Guyane, 221.
— et or. Séparation d'avec l'étain et l'antimoine, 232.
Poids atomiques, 161.
Polyamines monacides, 410.
Polyammoniaques, 153.
Polysulfures des métaux denses, 47.
Poreux (nouvelles combinaisons à l'aide des corps), 369.
Porosité des vases. Influence sur la composition des gaz qui les traversent, 173.
Poudre à canon blanche, 89.
Pression (influence de la), 113.
Propositions de chimie théorique, 81.
Propylène monobromé, 143.
Protosulfure de carbone, 214. — Action sur Sb^2Cl^5, 370.
Protoxyde d'azote. Par voie humide, 466.
— de manganèse cristallisé, 373.
Pus, 320.
Putréfaction des matières animales, 29.

Q

Quartz. Action de la potasse, 379.
Quinoniques (Corps du groupe), 12.

R

Radicaux organo-métalliques, 429.
— oxygénés, 301.
Rhamnoxanthine, 316.
Rubidium, 422.
Rutile artificiel, 375.
Résine du benjoin, 488.

S

Saligénine, 338.
Saussurite, 55.
Scammonée, 364.
Séléniocyanhydriques (nouveaux composés), 38.
Séléniures, 85.
Sels (abaissement de température par la dissolution des), 89.
Séries (classification des substances organiques en), 83.
Sesquichlorure de carbone par le chlore et l'acide butyrique, 477.
Sesquiplombéthyle, 302.
Silicates, 377.
Silicate de magnésie hydraté, 429.
Silice. *Voyez* acide silicique.
Smaragdite, 55.
Sodium. Action sur l'hydrate de potasse, 177.
Solubilité des composés chimiques, 88.
Stilbite. *Voyez* Heulandite.
Strychine, 318.
— Sensibilité des réactions, 157.
Sucre dans l'urine, 159, 319.
— dérivé des cartilages, 287.
— dérivé de la peau des vers à soie, 405.
— de lait, 497.
— des fruits acides, 76.
Sucrée (matière) par synthèse, 404.
Sulfamidobenzamine, 153.
Sulfates alcalins. Action sur les carbonates terreux, 329.
Sulfate de fer. Action du zinc, 115.
— de zinc (action de HS sur le), 138.
Sulfures. Action des acides tartrique et citrique, 187.
— alcalino-terreux, 468.
— Reproduction des composés naturels, 249.
— de mercure. Action de ClH en présence de quelques corps, 301.
— de zinc (dimorphisme du), 250.

Digitized by Google

T

TANNIN. *Voyez* ACIDE TANNIQUE.
TELLURE. Séparation du soufre et du sélénium, 186.
— Dosage, 385.
THALLIUM. Nouveau métalloïde, 211, 290.
THÉOBROMINE, 340.
THORINE, 113.
TINKALZITE. *Voyez* BORATE SODICO-CALCICIQUE, 183, 222
TOLUÈNE (acide dérivé du), 395.
TOPAZE et ZIRCONE. Mode de formation, 219.
TUNGSTATES, 51.
TUNGSTÈNE et alliages, 322.
TYPES chimiques (théorie des), 418.
TYROSINE, 107.

U

URANE. Dosage, 139.
— Séparation du fer, 139.
URANITE d'Autun, 222.
URÉE. Action du cyanate d'éthyle, 274.
— dans l'organe électrique de la torpille, 368.
URÉES, 153.
— des ammoniaques diatomiques, 361.

V

VINYLE (bromure de). (*Voyez* BROMURE D'ALDÉHYDÈNE), 98.
VOLUMES moléculaires, 81.

W

WILLÉMITE artificielle, 377.

X

XANTHINE, 160, 340.

Y

YTTROTANTALITE, 181.

Z

ZINC (perturbation apparente de la loi des proportions définies dans les composés d'antimoine et de), 1.
— Action sur le sulfate de fer, 115.
ZIRCONE. Formule, 39.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

Digitized by Google

41e
554

Digitized by Google

COUNTWAY LIBRARY
HC 1JIF $

Digitized by Google

Digitized by Google